

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Dejan Mihić

Zagreb, 2014

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Prof.dr.sc. Krešimir Grilec, dipl.ing.

Student:

Dejan Mihić

Zagreb, 2014

Izjavljujem da sam ovaj diplomski rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Posebno se zahvaljujem mentoru izv. prof. dr. sc. Krešimiru Grilecu na iznimnoj pristupačnosti, strpljenju, zalaganju, savjetima i pomoći u izradi ovog diplomskog rada.

Također, zahvaljujem se prof.dr.sc. Lidiji Ćurković i doc.dr.sc. Suzani Jakovljević na susretljivosti i savjetima, te analizama koje su bile potrebne da bi se napisao ovaj diplomski rad.



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomске ispite
Povjerenstvo za diplomске ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

| | |
|--|--------|
| Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje | |
| Datum: | Prilog |
| Klasa: | |
| Ur.broj: | |

DIPLOMSKI ZADATAK

Student: **DEJAN MIHIĆ** Mat. br.: 0035170087

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **OTPORNOST NA TROŠENJE $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ SOL-GEL FILMOVA**

Naslov rada na engleskom jeziku: **WEAR RESISTANCE OF $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ SOL-GEL FILMS**

Opis zadatka:

Postoje brojni postupci kojima se na različite rezne alate nanose keramičke prevlake kako bi im se povećala otpornost na trošenje. Najčešće korišteni postupci su CVD i PVD (kemijsko i fizikalno taloženje iz parne faze). Oba postupka zahtijevaju skupu opremu. Takva skupa oprema nije potrebna za nanošenje sol-gel filmova.

Sol-gel postupak uključuje razvoj anorganskih mreža kroz formiranje koloidne otopine (sol) i geliranje sola da formira mrežu u kontinuiranoj tekućoj fazi (gel) te predstavlja efikasnu metodu za proizvodnju nanostrukturiranih naprednih materijala u obliku vlakana, prahova te tankih prevlaka (filmova). Postoji nekoliko tehnika prevlačenja sol-gel postupkom, a jedan od njih je postupak uranjanja.

U ovom radu je potrebno:

- 1) Opisati sol-gel postupak i tehniku prevlačenja uranjanjem.
- 2) Navesti svojstva i primjenu TiO_2 odnosno ZrO_2 filmova.
- 3) Nanijeti na čelične podloge $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ filmove.
- 4) Ispitati otpornost na trošenje filmova nekom od raspoloživih metoda.
- 5) Provesti protoka ispitivanja i dati zaključak.

Zadatak zadan:

25. rujna 2014.

Rok predaje rada:

27. studenog 2014.

Predviđeni datum obrane:

3., 4. i 5. prosinca 2014.

Zadatak zadan:

Predsjednik Povjerenstva:

H. Grilec
Izv.prof.dr.sc. Kresimir Grilec

F. Cajner
Prof. dr. sc. Franjo Cajner

SADRŽAJ:

| | |
|---|-----|
| I. POPIS SLIKA | I |
| II. POPIS TABLICA | IV |
| III. POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA FIZIKALNIH VELIČINA | V |
| IV. SAŽETAK | VI |
| V. SUMMARY | VII |
| 1. UVOD | 1 |
| 2. SOL-GEL PROCES | 2 |
| 2.1 Definicija i primjene | 2 |
| 2.2 Opis i tijek | 3 |
| 2.2.1. <i>Opis procesa</i> | 3 |
| 2.2.2. <i>Tijek sol-gel procesa</i> | 4 |
| 2.3. Postupci nanošenja sol-gel prevlaka | 7 |
| 2.3.1. <i>Postupak naštrecavanja</i> | 7 |
| 2.3.2. <i>Postupak izlivanja</i> | 7 |
| 2.3.3. <i>Postupak rotiranja</i> | 8 |
| 2.3.4. <i>Postupak kapilarnog prevlačenja</i> | 8 |
| 2.4. Postupak nanošenja sol-gel pravlake uranjanjem | 9 |
| 3. OSNOVNE ČINJENICE O ZrO_2 (CIRKONIJEV DIOKSID) | 11 |
| 4. OSNOVNE ČINJENICE O TiO_2 (TITANOV DIOKSID) | 12 |
| 5. EROZIJA ČESTICAMA | 13 |
| 5.1. Kutevi upada čestica | 14 |
| 5.1.1. <i>Erozija pri manjim kutevima upada čestice - Abrazivna erozija</i> | 14 |
| 5.1.2. <i>Erozija pri većim kutevima upada čestice – Udarne erozija</i> | 15 |
| 5.2. Utjecaj veličine erozijskih čestica | 16 |
| 5.3. Utjecaj brzine gibanja čestica | 17 |
| 5.4. Utjecaj oblika erozivnih čestica | 17 |

| | |
|---|----|
| 6. EKSPERIMENTALNI DIO..... | 19 |
| 6.1. Priprema podloge..... | 19 |
| 6.2. Priprava sola | 20 |
| 6.3. Postupak nanošenja sol-gel prevlake na podlogu od nehrđajućeg čelika | 20 |
| 6.4. Analiza površine sol-gel prevlake | 25 |
| 6.5. Mjerenje prionjivosti prevlake..... | 26 |
| 6.5.1. Rezultati prionjivosti uzorka 1 (kalciniran 3 puta)..... | 27 |
| 6.5.2. Rezultati prionjivosti uzorka 2 (kalciniran 1 put)..... | 30 |
| 7. ISPITIVANJE OTPORNOSTI NA EROZIJSKO TROŠENJE..... | 34 |
| 7.1. Postupak erozijskog trošenja uzoraka | 36 |
| 7.1.1. Parametri ispitivanja | 37 |
| 8. ODREĐIVANJE DEBLJINE PREVLAKE NAKON TROŠENJA | 39 |
| 8.2. Rezultati kvantitativne dubinske profilne analize (QDP)..... | 41 |
| 8.2.1. Analiza rezultata s obzirom na kut udara uzorka u mlaz erodenta | 42 |
| 8.2.2. Analiza rezultata s obzirom na korišteni abraziv | 47 |
| 8.2.3. Analiza rezultata s obzirom na broj udaraca | 52 |
| 9. ANALIZA TRAGOVA TROŠENJA..... | 56 |
| 9.1. Elektronska mikroskopija | 56 |
| 9.2. Rezultati SEM analize površine | 58 |
| 10. ZAKLJUČAK | 63 |
| 11. LITERATURA..... | 64 |

I. POPIS SLIKA

| | |
|--|----|
| Slika 1. Područje primjene sol-gel prevlaka [3]. | 3 |
| Slika 2. Shema sol-gel postupka [1]. | 4 |
| Slika 3. Shematski prikaz nastajanja gela [4]. | 5 |
| Slika 4. Tijek sol-gel postupka [5]. | 6 |
| Slika 5. Postupak nanošenja prevlaka naštrecavanjem [6]. | 7 |
| Slika 6. Postupak nanošenja sol-gela rotiranjem [7]. | 8 |
| Slika 7. Postupak kapilarnog prevlačenja [8]. | 8 |
| Slika 8. Prikaz postupka uranjanja [10]. | 9 |
| Slika 9. Proces geliranja isparavanjem otapala i naknadnom destabilizacijom sola [1]. | 10 |
| Slika 10. Faze u procesu formiranja sol-gel prevlaka [11]. | 10 |
| Slika 11. Transformacija ZrO_2 s povišenjem temperature [12]. | 11 |
| Slika 12. Kristalne modifikacije TiO_2 : a) rutil, b) brukit, c) anatas.[14] | 12 |
| Slika 13. Jedinični sudar krute čestice sa trošenom površinom [15]. | 13 |
| Slika 14. Erozijsko trošenje za pojedine materijale u ovisnosti o kutu udara [16]. | 14 |
| Slika 15. Poligon sila u slučaju abrazivne erozije [15]. | 15 |
| Slika 16. Poligon sila u slučaju udarne erozije [15]. | 16 |
| Slika 17. Utjecaj veličine krutih čestica na erozijsko trošenje [17]. | 16 |
| Slika 18. Utjecaj brzine gibanja na erozijsko trošenje krutim česticama pri kutu upada od 90° [17]. | 17 |
| Slika 19. Utjecaj oblika čestica na brzine erozije [17]. | 18 |
| Slika 20. Uzorak u ultrazvučnoj kupelji. | 19 |
| Slika 21. Uređaj za sušenje uzoraka. | 20 |
| Slika 22. Uređaj za uranjanje i izranjanje uzorka. | 21 |
| Slika 23. Postupak uranjanja | 22 |
| Slika 24. Uzorci 1 i 2 nakon provedenih postupaka uranjanja, držanja i izranjanja | 23 |
| Slika 25. Peć u kojoj su uzorci kalcinirani | 23 |
| Slika 26. Uzorak prilikom postupka kalciniranja | 24 |
| Slika 27. Izgled uzorka koji je pogodan za erozijsko trošenje | 24 |
| Slika 28. Površina prevlake snimljena svjetlosnim mikroskopom: uzorak 1 | 25 |
| Slika 29. Površina prevlake snimljena svjetlosnim mikroskopom: uzorak 2 | 25 |
| Slika 30. Shematski prikaz mjerenja tvrdoće (utiskivanja penetratora) po HRC i HRB metodi [18]. | 26 |

| | |
|--|----|
| Slika 31. Procjena prionjivosti prevlake izmjerene HRC metodom [19]..... | 27 |
| Slika 32. Površina uzorka 1 A (povećanje: lijevo 50x, desno 100x). | 27 |
| Slika 33. Površina uzorka 1 A (povećanje 200x). | 28 |
| Slika 34. Površina uzorka 1 B (povećanje: lijevo 50x, desno 100x)..... | 28 |
| Slika 35. Površina uzorka 1 B (povećanje 200x). | 29 |
| Slika 36. Površina uzorka 1 C (povećanje: lijevo 50x, desno 100x)..... | 29 |
| Slika 37. Površina uzorka 1 C (povećanje 200x). | 30 |
| Slika 38. Površina uzorka 2 A (povećanje: lijevo 50x, desno 100x). | 30 |
| Slika 39. Površina uzorka 2 A (povećanje 200x). | 31 |
| Slika 40. Površina uzorka 2 B (povećanje: lijevo 50x, desno 100x)..... | 31 |
| Slika 41. Površina uzorka 2 B (povećanje 200x). | 32 |
| Slika 42. Površina uzorka 2 C (povećanje: lijevo 50x, desno 100x)..... | 32 |
| Slika 43. Površina uzorka 2 C (povećanje 200x). | 33 |
| Slika 44. Uređaj za ispitivanje otpornosti na erozijsko trošenje | 34 |
| Slika 45. Detalj A sa slike 44 [20]. | 35 |
| Slika 46. Detalj A na uređaju za ispitivanje erozijskog trošenja..... | 35 |
| Slika 47. Ispitivanje otpornosti na erozijsko trošenje | 36 |
| Slika 48. Položaj uzorka pod kutom od 90° u držaču prilikom ispitivanja na erozijsko trošenje. | 36 |
| Slika 49. Zrnca silicij oksidnog (kvarcnog) pijeska snimljena pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM-om) [15]..... | 37 |
| Slika 50. SEM snimka abraziva od čelične sačme | 37 |
| Slika 51. Izgled uzorka nakon provedenog postupka erozijskog trošenja | 38 |
| Slika 52. Unutrašnjost uređaja GDS 850, Leco | 39 |
| Slika 53. Mehanizam pobude atome uzorka kod GD-OES analize [21]..... | 40 |
| Slika 54. Shematski prikaz spektrometra u GD-OES uređaju [21]..... | 40 |
| Slika 55. Kvantitativna dubinska profilna analiza za netrošeni uzorak 1 | 41 |
| Slika 56. Kvantitativna dubinska profilna analiza za netrošeni uzorak 2 | 42 |
| Slika 57. Kvantitativna dubinska profilna analiza uzoraka 1 i 2 (trošeni kvarcnim pijeskom, kut 30°, 500 udaraca, Me= Ti, Zr, Fe, Cr, Ni)..... | 43 |
| Slika 58. Kvantitativna dubinska profilna analiza uzoraka 1 i 2 (trošeni kvarcim pijeskom, kut 90°, 500 udaraca, Me= Ti, Zr, Fe, Cr, Ni)..... | 44 |
| Slika 59. Grafički prikaz utjecaja promjene kuta udara na maksimalni sadržaj titana. | 45 |
| Slika 60. Grafički prikaz utjecaja promjene kuta na kritični maseni udio titana. | 45 |

| | |
|---|----|
| Slika 61. Kvantitativna dubinska profilna analiza provedena na uzorku 1 za različite kuteve udara (trošeni kvarcnim pijeskom, kut udara a) 30° b) 90°, 200 udaraca, Me= Ti, Zr, Fe, Cr, Ni). | 46 |
| Slika 62. Kvantitativna dubinska profilna analiza za uzorak 1 za različite kuteve udara (trošeni sačmom, kut udara a) 30° b) 90°, 1000 udaraca, Me= Ti, Zr, Fe, Cr, Ni). | 47 |
| Slika 63. Kvantitativna dubinska profilna analiza uzorka 1 za različiti abraziv (trošeni a) kvarcnim pijeskom b) sačma, kut udara 30°, 200 udaraca, Me= Ti, Zr, Fe, Cr, Ni). | 48 |
| Slika 64. Kvantitativna dubinska profilna analiza uzorka 2 za različiti abraziv (trošeni a) kvarcnim pijeskom b) sačma, kut udara 30°, 200 udaraca, Me= Ti, Zr, Fe, Cr, Ni). | 49 |
| Slika 65. Grafički prikaz utjecaja promjene abraziva na maksimalni sadržaj titana. | 50 |
| Slika 66. Grafički prikaz utjecaja promjeje abraziva na kritični maseni udio titana. | 50 |
| Slika 67. Kvantitativna dubinska profilna analiza uzorka 2 za različiti abraziv (trošeni a) kvarcni pijesak b) sačma, kut udara 30°, 1000 udaraca, Me= Ti, Zr, Fe, Cr, Ni). | 51 |
| Slika 68. Kvantitativna dubinska profilna analiza uzorka 1 za različiti broj udaraca (trošeni kvarcnim pijeskom, kut udara 30°, broj udaraca a) 200, b) 500, c) 1000, Me= Ti, Zr, Fe, Cr, Ni). | 53 |
| Slika 69. Kvantitativna profilna dubinska analiza uzorka 2 za različiti broj udaraca (trošeni kvarcnim pijeskom, kut udara 30° broj udaraca a) 200, b) 500, c) 1000, Me= Ti, Zr, Fe, Cr, Ni). | 54 |
| Slika 70. Grafički prikaz utjecaja povećanja broja udaraca na maksimalni sadržaj titana. | 55 |
| Slika 71. Grafički prikaz utjecaja povećanja broja udaraca na kritični maseni udio titana. | 55 |
| Slika 72. Pojednostavljeni prikaz dijelova SEM-a [2]. | 56 |
| Slika 73. SEM elektronski mikroskop Tescan Vega 5136 MN. | 57 |
| Slika 74. SEM snimka površine netrošenog uzorka (povećanje: a) 200μm, b) 100μm, c) 50μm). | 58 |
| Slika 75. SEM snimka površine uzorka: a) kvarcni pijesak 30°, b) kvarcni pijesak 90°, c) sačma 30°, d) sačma 90° (povećanje 200μm). | 59 |
| Slika 76. SEM snimka površine uzorka: a) kvarcni pijesak 30°, b) kvarcni pijesak 90°, c) sačma 30°, d) sačma 90°, (povećanje 100 μm). | 60 |
| Slika 77. SEM snimka površine uzorka: a) kvarcni pijesak 30°, b) kvarcni pijesak 90°, c) sačma 30°, d) sačma 90°, (povećanje 50 μm), | 61 |

II. POPIS TABLICA

| | |
|---|----|
| Tablica 1. Kemijski sastav nehrđajućeg čelika X5 CrNi 18-10 (AISI 304)..... | 19 |
| Tablica 2. Broj slojeva, brzina uranjanja i temperatura kalciniranja pojedinih uzoraka..... | 21 |

III. POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA FIZIKALNIH VELIČINA

| | |
|----------|--|
| CVD | - Kemijsko prevlačenje iz parne faze. |
| EDS | - Energetsko disperzivna spektrometrija. |
| GD – OES | - Optička emisijska spektrometrija s tinjajućim izbojem. |
| HRB | - Tvrdća po Brinellu. |
| HRC | - Tvrdća po Rockwellu. |
| PVD | - Fizikalno prevlačenje iz parne faze. |
| QDP | - Kvantitativna profilna dubinska analiza. |
| SEM | - Pretražni elektronski mikroskop. |
| TEM | - Transmijski elektronski mikroskop. |
| d | - promjer [m] |
| F | - sila [N] |
| m | - masa [kg] |
| V | - volumen [m ³] |
| w (Me) | - maseni udio [%] |

IV. SAŽETAK

U ovom radu opisan je postupak nanošenja sol-gel prevlaka $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ na podlogu od nehrđajućeg čelika X5 CrNi 18-10, postupkom uranjanja. Prije nanošenja prevlake uzorci čelika su očišćeni, brušeni i zatim polirani dijamantnom pastom. Nakon pripreve sola, proveden je postupak uranjanja i izranjanja. Oba uzorka su uranjanji i izranjanji brzinom 100 mm/min i držani u soli 3 minute kako bi prevlaka bolje prionula na podlogu. Poslije svakog od 3 ponovljena postupka uranjanja, držanja i izranjanja, uzorci su sušeni na zraku u trajanju od 30 minuta te su nakon toga sušeni u sušioniku na temperaturi od 100°C u trajanju od 1h. Ovaj postupak je proveden 3 puta radi povećanja debljine sloja. Uzorak 1 kalciniran je nakon svakog postupka uranjanja i sušenja (ukupno tri puta). Uzorak 2 kalciniran je samo jednom na kraju čitavog postupka uranjanja. Oba uzorka su kalcinirani na temperaturi od 500°C, dok je temperatura ugrijavanja bila postupna i iznosila je 2°C/min.

Nakon nanošenja sol-gel prevlake ispitivana je prionjivost prevlake Rockwellovom metodom. Uzorcima je ispitana otpornost na erozijsko trošenje. Ispitivanjima je utvrđeno kako povećanje broja udaraca, promjena kuta udara, i promjena abraziva utječe na promjenu otpornosti na erozijsko trošenje. Otpornost na erozijsko trošenje ispitana je kvarcnim pijeskom SiO_2 i čeličnom sačmom promjera 700 μm , pri kutevima udara 30° i 90°, i pri različitom broju udaraca (200, 500, 1000). Tragovi trošenja analizirani su nakon erozijskog trošenja pretražnim elektronskim mikroskopom (*SEM*). Rezultati su pokazali da nepravilni oblik zrnaca kvarcnog pijeska više troše sol-gel prevlaku nego sačma. Također se vidi da povećanjem kuta udara dolazi do većeg razaranja površine prevlake.

Ključne riječi: $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ sol-gel prevlake, prionjivost, erozijsko trošenje, tragovi trošenja.

V. SUMMARY

Wear resistance of TiO₂-ZrO₂ sol-gel films

In this study the deposition of TiO₂-ZrO₂ nanostructured, thin, ceramic coatings on steel grade X5 CrNi 18-10, by dip-coating technique are described. Before the deposition of films, steel substrates and gel-solutions were prepared, the steel surfaces were mechanically ground and then polished with diamond paste. After preparation of sol, depositing of coatings by dip-coating techniques was made, both samples were coating with rate of 100 mm/min, and were kept in salt for 3 minute in order to allow better adhesion to the substrate. After dip-coating, the steel substrates were dried at room temperature for a 30 minutes, after that each steel substrates was dried at 100°C for an hour. The dipping process was repeated three times to increase the film thickness. Sample 1 is calcined after each dip-coating and drying procedure (three times). Sample 2 was calcined only once at the end of the whole process of dip coating and drying. Both samples were calcined at the temperature of 500°C, while the temperature of warming was gradual an it was 2°C/min.

After the deposition of TiO₂-ZrO₂ coatings, the adhesion was examined with Rockwells method. After that, erosion wear of TiO₂-ZrO₂ ceramic coating is studied. Studies showed that the increase in the number of impact, change the angle of impact, and the change of abrasives effects of altering resistance to erosive wear. Therefore, erosive wear behaviour of TiO₂-ZrO₂ coating was investigated using SiC and steel erodent particle of nominal 700 µm diameters as erodents, at impact angles 30° and 90°, and different number of impact (200, 500, 1000). Scanning electron microscopy (SEM) was used to analyze the eroded surfaces in order to determine erosion mechanisms. The results showed that irregular, angular SiC particles cause more damage than steel erodent particle, also, increasing the angle of impact lead to greater destruction of the surface coating.

Keywords: TiO₂-ZrO₂ sol-gel film, adhesion, erosion wear, wear scars.

1. UVOD

Trošenje materijala je oduvijek bilo predmet brojnih istraživanja i uvijek je aktualna tema u strojarstvu. Trošenje materijala uslijed eksploatacije može ponekad biti pogodno, ali u većini slučajeva trošenje materijala je nepovoljna posljedica upotrebe odnosno eksploatacije većine poznatih materijala.

Zbog svega toga mehaničko trošenje materijala je problem koji se ne može riješiti u potpunosti, ali razvojem novih tehnologija i metoda prevlačenja ili nanošenja određenih slojeva mehaničko trošenje se može bitno smanjiti. Jedan od glavnih načina smanjenja mehaničkog trošenja je nanošenje sol-gel prevlaka. Osim sol-gel prevlaka mogući postupci nanošenja su još: postupci prevlačenja iz parne faze (CVD postupci), postupci fizikalnog prevlačenja (PVD postupci), elektrodepozicija, plazma naštrecavanje, i drugi.

Sol-gel tehnologije se značajno razvijaju posljednjih dvadesetak godina. Moderne tehnologije prevlačenja površine, temeljene na nonotehnologiji, omogućavaju dobivanje dobrih svojstava na različitim vrstama materijala. Od svih načina nanošenja prevlaka najpristupačniji način je pomoću sol-gel prevlaka. Ova se metoda ističe svojom jednostavnošću i malom potrošnjom energije, a omogućava širok spektar novih materijala i oplemenjivanje već postojećih novim svojstvima na ekološki prihvatljiv način.

Tako npr. titanovim dioksidom prevlačimo podloge sol-gel metodom, a neka od dobrih svojstava titan dioksida su: otpornost na koroziju i oksidaciju, otpornost na trošenje pri visokim temperaturama, visok indeks loma. U brojnim istraživanjima, sol-gel prevlake i filmovi pokazali su odličnu kemijsku stabilnost, te na taj način poboljšavaju kemijsku postojanost materijala podloge. Nadalje, sol-gel tehnologija je ekološki prihvatljiva tehnologija zaštite površina koja pokazuje potencijal da zamjeni toksične zaštitne prevlake koje se koriste već dugi niz godina.

Sol-gel prevlake se koriste u mnogim granama strojarstva, međutim tribološke karakteristike i ponašanje nanešenih slojeva pri eksploataciji su i dalje nedovoljno istražene. Zbog toga, je velik izazov proučavati ovo područje jer s tribološke strane ima puno stvari za naučiti.

2. SOL-GEL PROCES

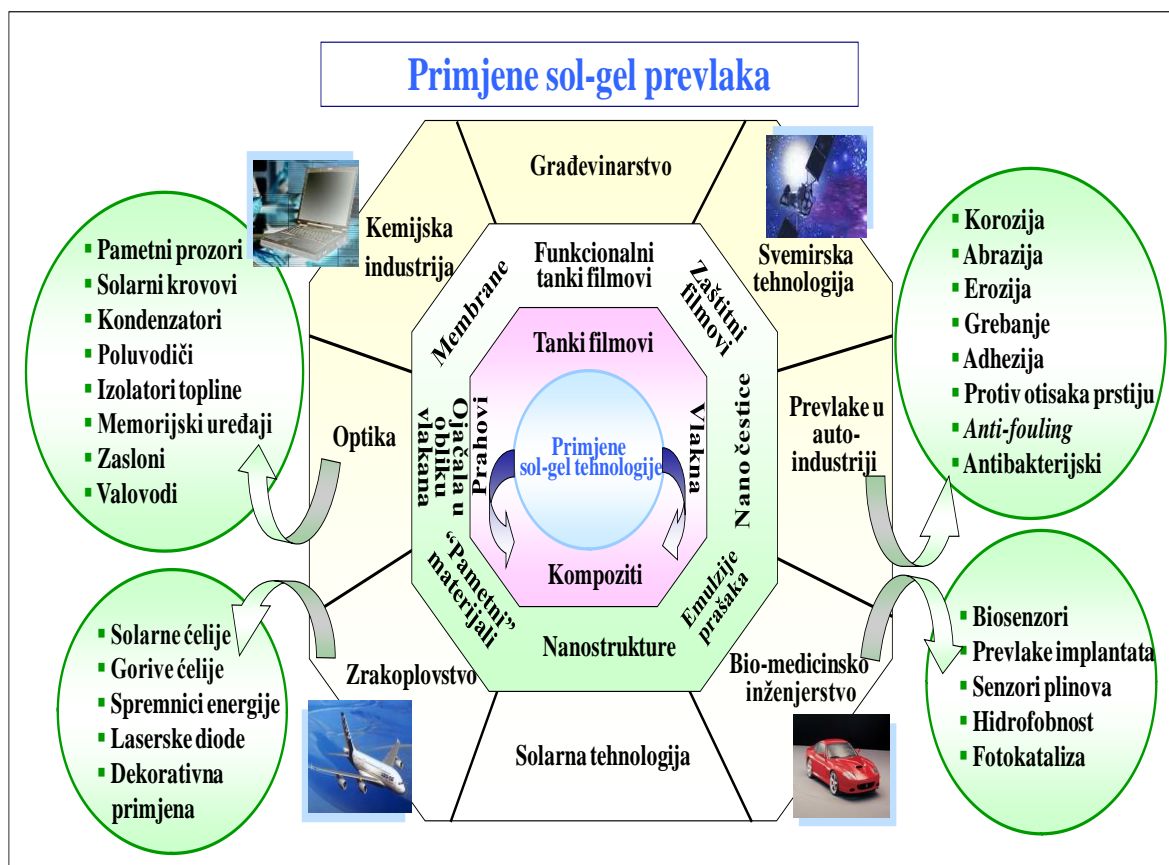
2.1 Definicija i primjene

Sol-gel proces otkriven je već krajem 19-tog stoljeća, no veći interes za ovim postupkom počinje sedamdesetih godina prošlog stoljeća, kada su formirani monolitni anorganski gelovi pri niskim temperaturama i pretvoreni u staklo bez visokotemperaturnih postupaka taljenja.

Sol-gel postupkom mogu se proizvesti homogeni anorganski metalni oksidi poželjnih svojstava tvrdoće, optičke prozirnosti, kemijske postojanosti te toplinskih i električnih svojstava. Vrlo je pogodna za stvaranje organsko-anorganskih hibridnih materijala, zbog prilagodljivosti i mogućnosti nastajanja anorganske faze pri niskim temperaturama (u pravilu ispod 100°C), čime se izbjegava raspad osjetljivih organskih sastojaka. Ovim procesom mogu se stvoriti organsko-anorganski hibridi u obliku praha, vlakana, membrana, slojeva, kompozitnih struktura, i drugih oblika materijala. Prednosti sol-gel postupka u odnosu na ostale konvencionalne postupke je taj što se slojevi mogu nanositi na znatno veće površine. [1]

Područja primjene sol-gel prevlaka i filmova na širem tržištu su različita, a uključuju:

- Stakla i keramike koje se lako održavaju, prozori i staklene ploče, solarne ćelije, kabine za tuširanje, ogledala, itd,
- Medicina i medicinska tehnika: kateteri, higijenske površine,
- Potrošačka roba: naočale za ronjenje i plivanje, skijaške naočale, viziri kaciga,
- Građevinarstvo: fasade sa svojstvom samočišćenja, vrata, prozori,
- Kućanstvo: kuhinja, sanitarije, keramičke pločice, kvake, glazbena oprema, svjetiljke, i drugo,
- Automobilaska industrija: vjetrobranska stakla i prozori sa poboljšanom vidljivosti u kišnim uvjetima, olakšano čišćenje prljavštine i leda, svjetla.[2]



Slika 1. Područje primjene sol-gel prevlaka [3].

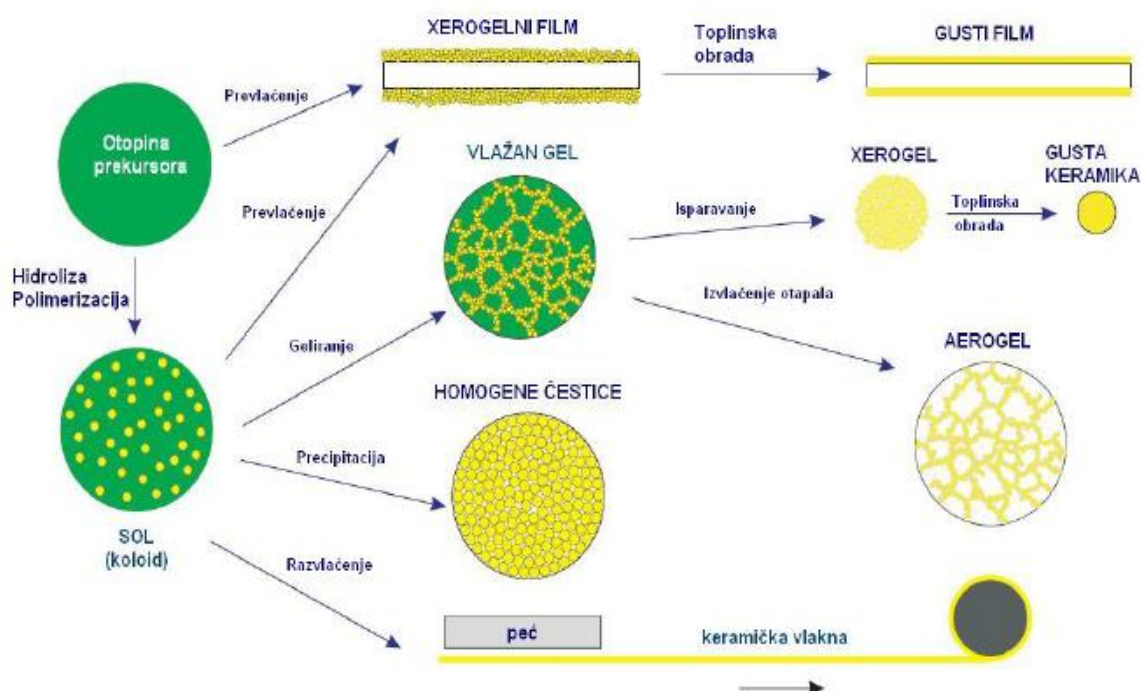
2.2 Opis i tijek

2.2.1. Opis procesa

Sol-gel postupak uključuje razvoj anorganskih mreža kroz formiranje koloidne otopine (sol) i geliranje sola da formira mrežu u kontinuiranoj tekućoj fazi (gel). Koloidna otopina predstavlja otopinu koja sadrži vrlo sitne čestice, promjera od 1nm do 1 μ m, koje su jednoliko suspendirane u tekućini. Gel je koloidna suspenzija tekućine u krutini, pri čemu nastaje želatinski materijal krući od sola.

Prekursor, tj. polazni materijal za sintezu tog koloida sastoji se od metala i metalnih elemenata okruženih različitim reaktivnim ligandima (atomi vezani na centralni atom). Metalni alkoksidi (organski spojevi koji se koriste kao jake baze a dobivaju se u reakcijama metala s alkoholom ili fenolom, gdje se na atom kisika veže metal), su najpopularniji jer brzo reagiraju s vodom. Najčešće korišteni metalni alkoksidi su alkoksilani kao što su tetrametoksisilan i tetraetoksisilan. Ipak alkoksidi kao aluminati, titanati i borati također se često koriste u sol-gel postupcima, često pomiješani s tetraetoksisilanom. Osim metalnih alkoksida kao prekursori se

koriste i anorganske soli ili soli organskih kiselina. Osim prekursora inicijalna otopina sastoji se od otapala i ponekad različitih aditiva.[1]



Slika 2. Shema sol-gel postupka [1].

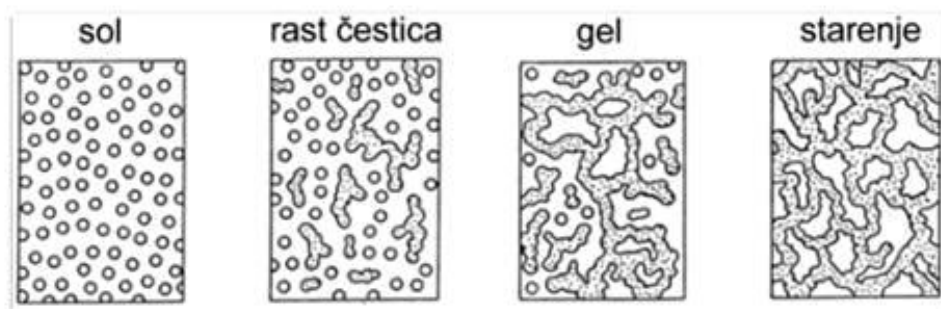
2.2.2. *Tijek sol-gel procesa*

Sol-gel proces obuhvaća reakcije hidrolize i kondenzacije metalnih alkoksida pri čemu iz koloide otopine (sol) nastaje gel s neprekinutom trodimenzionalnom metaloksidnom mrežom. Gel nastaje hidrolizom i kondenzacijom alkoksida, uz kiselinu ili bazu kao katalizator.

Prvi korak sol-gel sinteze jeste hidroliza alkoksida uz izdvajanje vode ili alkohola, a nakon toga slijedi kondenzacija hidroliziranih alkoksida. Kondenzacija hidroliziranih alkoksida naizgled liči kondenzacijskoj polimerizaciji, no u zbilji se odvija u tri stupnja.

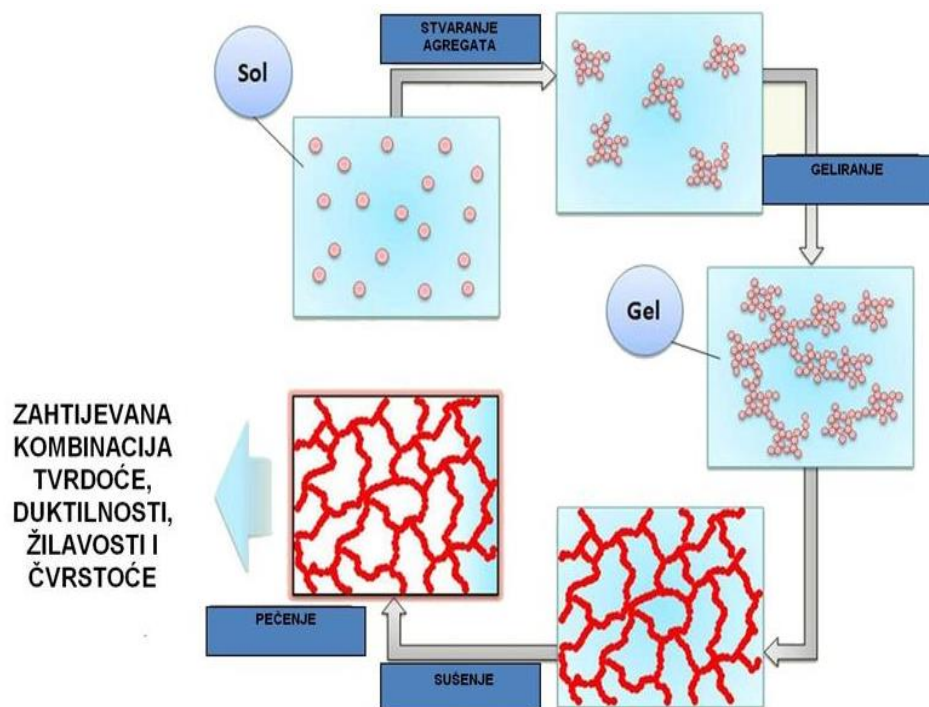
Kondenzacijom monomera u prvom stupnju nastaju cikličke strukture (redovito pravilni poliedri) na koje se vežu monomeri tvoreći trodimenzijske čestice koje u drugom stupnju služe kao klice daljnjeg rasta, pri čemu se broj čestica smanjuje budući da se sitnije, lakše topljive čestice otapaju i ponovo talože na krupnijim, teže topljivim česticama. Rast čestica prestaje kada razlika u topljivosti između najsitnijih i najkrupnijih čestica postane zanemariva. Pojedinačne čestice se grupiraju i jednoliko raspoređuju stvarajući tako sol. Pri višim temperaturama, a posebno iznad pH 7, zbog veće topljivosti nastaju veće čestice.

U trećem stupnju te se čestice povezuju u lance zahvaljujući kondenzaciji skupina na svojoj površini čime nastaje neprekinuti trodimenzionalni umreženi gel, tzv. alkogel. Nastankom alkogela ne prekida se sol-gel proces jer gel nastavlja stariti i granati se daljnjim stvaranjem veza između čestica. Za starenje gela potrebno je nekoliko puta više vremena nego za gelaciju, jer se radi o difuzijski kontroliranom procesu [4]. Shematski prikaz nastajanja gela prikazan je na slici 3.



Slika 3. Shematski prikaz nastajanja gela [4].

Nakon faze geliranja slijedi sušenje kod kojeg voda ili alkohol izdvojeni u hidrolizi, pod utjecajem visoke temperature, izlaze iz gela i mreža se skuplja kod idućih kondenzacija. Osušena forma koja nastaje nakon uklanjanja tekuće faze iz pora umrežene strukture naziva se kserogel. Čitav postupak završava sinteriranjem, prilikom čega konačni proizvod dobiva potrebnu gustoću i očekivana svojstva. U čitavom sol-gel procesu bitno je uzeti u obzir da se jednom osušena forma ne može naknadno oblikovati i da se dimenzije forme osjetno mijenjaju. Sol-gel postupak prikazan je na slici 4.



Slika 4. Tijek sol-gel postupka [5].

Prednosti sol-gel postupka:

- Ne zahtjeva sofisticiranu opremu, te je jednostavan i jeftin postupak u usporedbi sa ostalim tehnikama pripreme tankih filmova, a time je moguće postići željena svojstva materijala na ekološki način, uz uštedu energije
- Poboljšava svojstva i preradljivost materijala
- Omogućava dobivanje jednolike dubine uz veliku kvalitetu površine (glatkoća)
- Visoka homogenost prevlake i čistoća prekursora
- Niska temperatura postupka
- Moguće je dobiti različita tijela kao što su puna tijela, tanki filmovi, membrane, ploče, itd.
- Mogućnost prevlačenja velikih površina

Nedostaci sol-gel postupka:

- Visoka cijena polaznog materijala (prekursora)
- Velika reaktivnost pojedinih alkoksida
- Poteškoće pri sintezi višekomponentnih materijala u pogledu homogenosti
- Ograničenost postupka na oksidne i polimerne materijale [1].

2.3. Postupci nanošenja sol-gel prevlaka

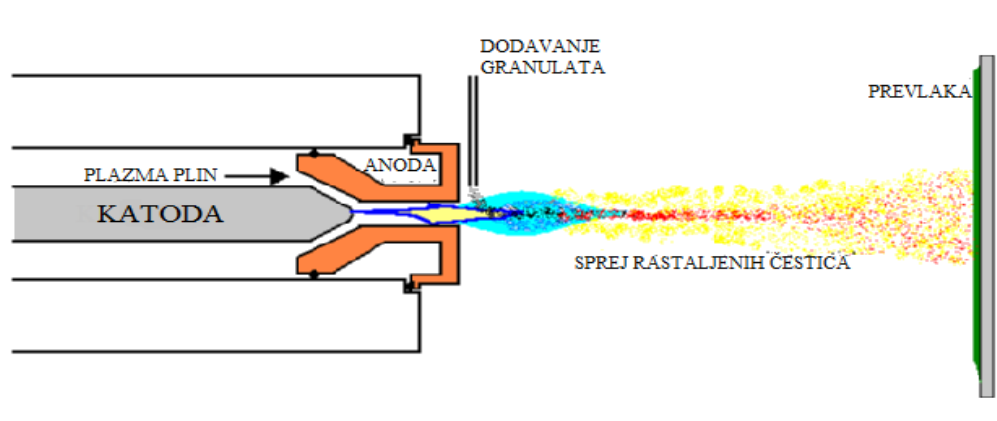
Postoji nekoliko tehnika nanošenja sol-gel prevlaka:

- Uranjanje („dip coating“)
- Naštrcavanje („spray coating“)
- Izlijevanje („flow coating“)
- Rotiranje („spin coating“)
- Kapilarno prevlačenje („cappilary coating“)
- Valjanje („roll coating“)
- Tiskanje („printing coating“)
- Kemijsko prevlačenje („chemical coating“)

Postupak uranjanja ćemo obraditi kao zasebnu cijelinu jer je u eksperimentalnom dijelu rada korišten ovaj postupak za nanošenje sol-gela na uzorke. Ostale postupke ćemo ukratko opisati.

2.3.1. Postupak naštrcavanja

Postupak naštrcavanja („spray coating“) često se koristi u industriji organskih lakova. Naštrcavanje ima nekoliko prednosti u odnosu na uranjanje, a to su mogućnosti prevlačenja nepravilnih oblika, realizirana brzina prevlačenja deset puta je veća i gubitak sola je manji.[1]



Slika 5. Postupak nanošenja prevlaka naštrcavanjem [6].

2.3.2. Postupak izlijevanja

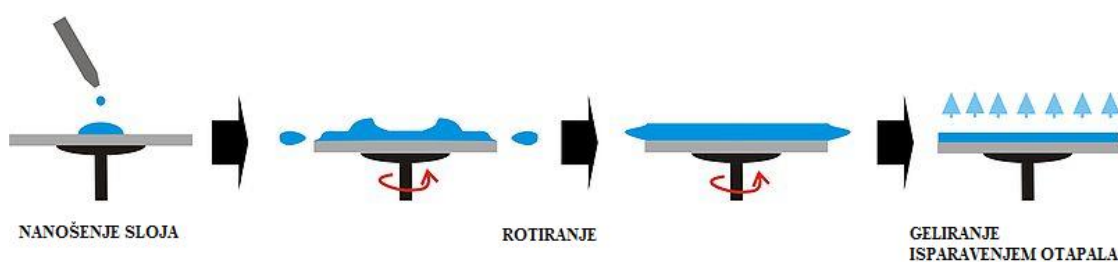
Postupak izlijevanja („flow coating“) se sastoji od izlijevanja tekućeg sastava prevlake preko podloge. Debljina prevlake ovisi o kutu nagiba podloge, gustoći prevlake i brzini isparavanja otapala. Ovaj postupak koristi se za prevlačenje automobilskih stakala tvrdim

prevlakama od polikarbonata. Prednost ovog postupka je što se neravne i velike podloge mogu lako prevlačiti.[1]

2.3.3. Postupak rotiranja

Postupak rotiranja ("spin coating") karakterizira rotiranje podloge oko osi okomito na površinu prevlačenja. Postupak je razvijen za prevlačenje podloga s rotacijskom simetrijom, npr. optičke leće. Homogene debljine prevlaka mogu se dobiti čak i na neravnim podlogama. Debljina ovisi o kutnoj brzini, viskoznosti i brzini isparavanja otapala. Ovaj postupak sastoji se od sljedećih faza:

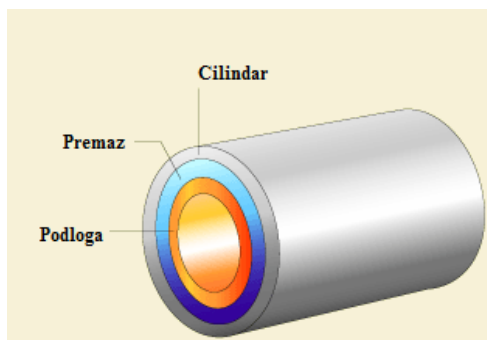
- nanošenje sola
- rotiranje
- prestanak rotiranja i geliranje isparavanjem otapala.[1]



Slika 6. Postupak nanošenja sol-gela rotiranjem [7].

2.3.4. Postupak kapilarnog prevlačenja

Postupak kapilarnog prevlačenja ("capillary coating") sadrži cilindar koji se kreće po površini podloge bez fizičkog kontakta, a između se nalazi otopina koju cilindar razmazuje po površini. Glavna prednost ovog postupka u odnosu na prethodne je ta što sav materijal prevlake može bit iskorišten te prevlaka ima jednoličnost debljine. [1]



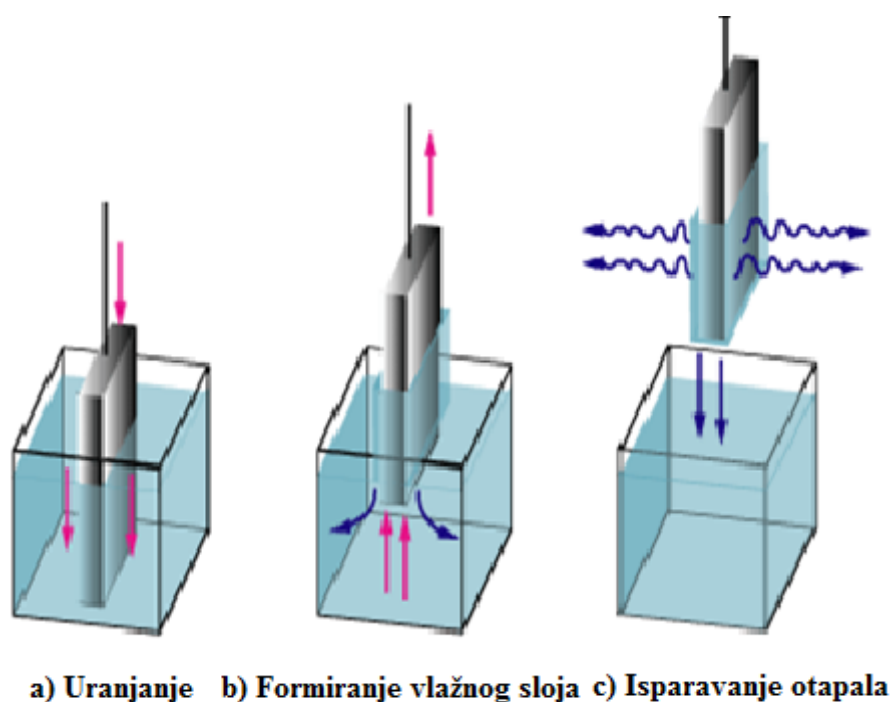
Slika 7. Postupak kapilarnog prevlačenja [8].

2.4. Postupak nanošenja sol-gel pravlaka uranjanjem

Postupak vertikalnog uranjanja provodi se tako da se uzorak željenom uranja u sol, drži se određeno vrijeme (u ovom slučaju 3 min) u tekućini i zatim željenom brzinom izvlači van. Debljina prevlaka ovisi o brzini izvlačenja podloge iz sola, sadržaju, i viskoznosti sola. Bitno je ispuniti nekoliko zahtjeva kako bi se osigurala željena fizikalna svojstva sol-gel prevlaka, tj. uzorak u ovakvom procesu nanošenja mora proći kroz sljedeće tri faze [9]:

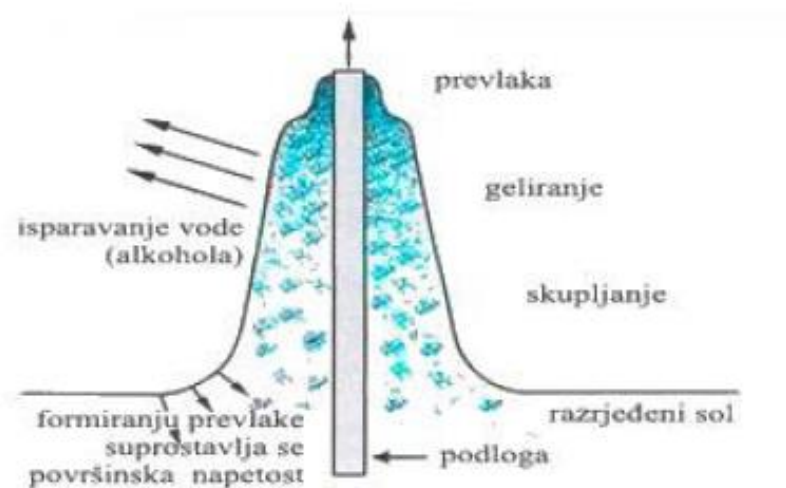
- uranjanje podloge u otopinu prevlake
- formiranje vlažnog sloja izvlačenjem podloge
- geliranje prevlake isparavanjem otapala (dovodi do faze geliranja i formiranja tanke prevlake).

Postupak uranjanja prikazan je na slici 8.



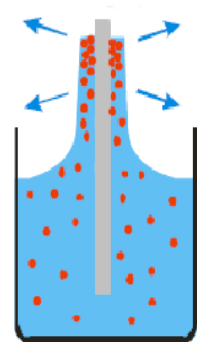
Slika 8. Prikaz postupka uranjanja [10].

Ako je za prevlačenje izabran reaktivni sustav, kao što je to slučaj kod sol-gela koji koristi alkoksidi vrlo je važno kontrolirati atmosferu. Isparavanje otapala dovodi do faze geliranja i formiranja prevlake kao što je to prikazano na sljedećoj slici.[1]

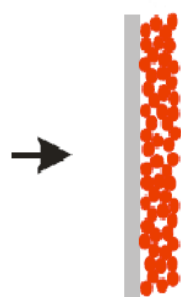


Slika 9. Proces geliranja isparavanjem otapala i naknadnom destabilizacijom sola [1].

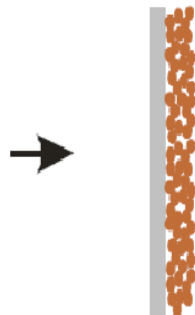
Faze pri formiranju nanostrukturiranih sol-gel prevlaka prikazanu su na sljedećoj slici:



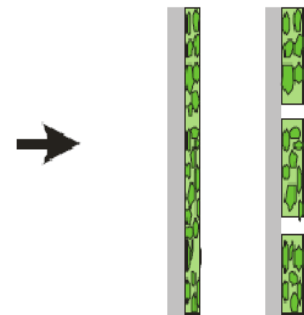
Uranjanje:
akumuliranje čestica u
tekućem sloju



Sušenje:
isparavanje otapala i hlapljivih
tvari



Piroliza:
uklananje organskih tvari
s kovalentnom vezom

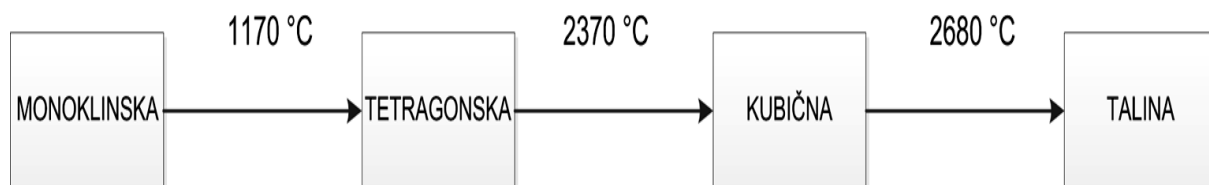


Sinteriranje:
kristalizacija, završno
zgušavanje

Slika 10. Faze u procesu formiranja sol-gel prevlaka [11].

3. OSNOVNE ČINJENICE O ZrO_2 (CIRKONIJEV DIOKSID)

Cirkonijev dioksid u prirodi se nalazi u obliku minerala badeleita. ZrO_2 grijanjem pri atmosferskom tlaku prolazi kroz sljedeće displazivne transformacije prikazane na slici 11.



Slika 11. Transformacija ZrO_2 s povišenjem temperature [12].

U ovisnosti o temperaturi cirkonijev dioksid poprima tri kristalne modifikacije na različitim temperaturama:

- pri temperaturama ispod 1170°C poprima monoklinsku kristalnu strukturu,
- između 1170°C i 2370°C poprima tetragonsku kristalnu strukturu,
- iznad 2370°C poprima kubičnu kristalnu rešetku.

Transformacija iz tetragonske u monoklinsku odvija se brzo uz popratnu pojavu povećanja volumena 3-5 % što pri hlađenju prouzrokuje lomljenje velikih razmjera. Ova pojava transformacije ZrO_2 smanjuje mehanička svojstva gotovo svih proizvoda i zbog toga čisti ZrO_2 postaje beskoristan za primjenu, zbog toga se u proizvodnji gusto sinteriranih dijelova izvodi u kubičnoj i/ili tetragonsko-kubičnoj modifikaciji. S namjerom da se eliminira i uspori kristalna transformacija dodaju se određene količine aditiva (stabilizatora) koji omogućavaju zadržavanje visoko temperaturne kubične (ili djelomično tetragonalne) strukture pri sobnoj temperaturi. Za stabilizaciju kubične kristalne rešetke dodaju se dovoljne količine stabilizatora: magnezij oksid (MgO) ili kalcij oksid (CaO), ili itrij oksid (Y_2O_3).

Cirkonov dioksid ima visoki koeficijent dilatacije što može smanjiti pojavu pukotina pri očvrnuću pri povišenim temperaturama. ZrO_2 je kemijski stabilan materijal i ima visoku tvrdoću, što ga čini vrlo dobrim u primjeni pri zaštiti od korozije i trošenja. Sol-gel prevlake od ZrO_2 na nehrđajućem čeliku su u mnogim istraživanjima pružile izvrsne rezultate u zaštiti od korozije, produžujući vijek trajanja različitih materijala čak i do osam puta.

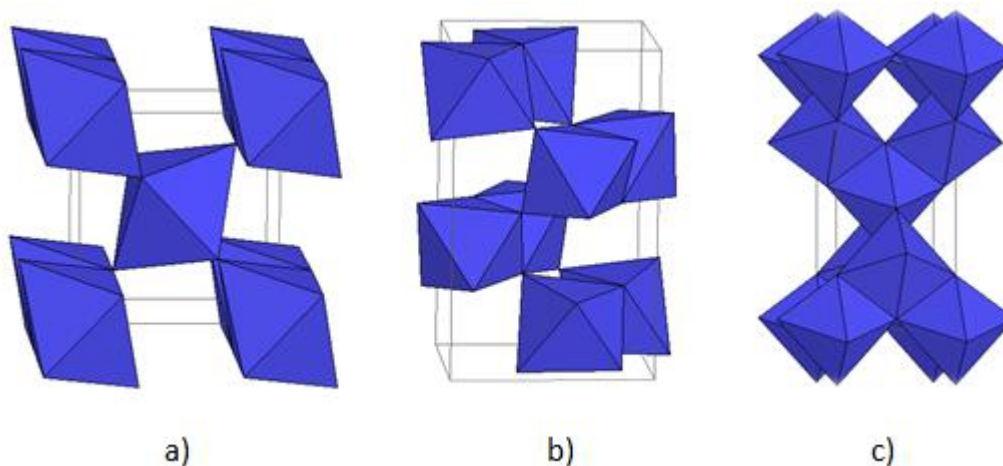
Tanke prevlake od ZrO_2 i TiO_2 predmet su brojnih istraživanja na svim tehničkim područjima upravo zbog svojih izvrsnih mehaničkih svojstava, visokog indeksa loma svjetlosti, te otpornosti pri povišenim temperaturama i kemijske postojanosti. [13]

4. OSNOVNE ČINJENICE O TiO_2 (TITANOV DIOKSID)

Titanov dioksid se može pojaviti u tri kristalne modifikacije:

- tetragonalnoj (mineral rutil),
- romboedarskoj (mineral brukit),
- drugoj tetragonalnoj (mineral anatas).

Kristalne modifikacije titanovog dioksida prikaze su na slici 12.



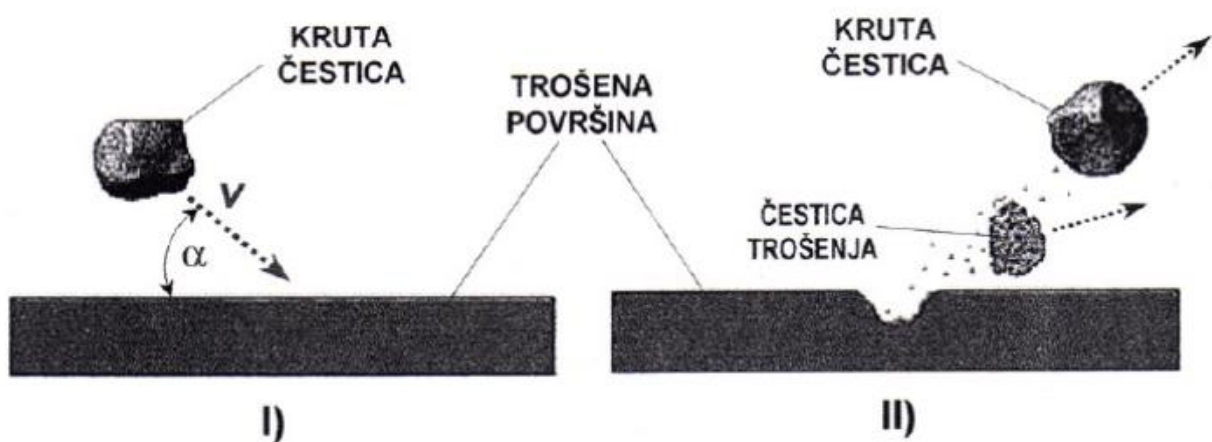
Slika 12. Kristalne modifikacije TiO_2 : a) rutil, b) brukit, c) anatas.[14]

Titanov dioksid ima izvrsnu kemijsku otpornost, otporan je na povišene temperature i jako je otporan na koroziju. Tanke prevlake titanovog dioksida imaju mnogo dobrih svojstava kao što su: otpornost na trošenje, visoki indeks loma, visoka dielektrična konstanta, dobra fotoelektrokemijska i antibakterijska svojstva.

Titanovi dioksid najčešće se primjenjuje u proizvodnji obložnih elektroda za zavarivanje, krema za sunčanje, solarnih ćelija kao fotokatalizator, te tankih i tvrdih prevlaka za metalne materijale. Najčešći prirodni oblik titanovog dioksida je rutil, a zbog postojanosti u praksi se koriste rutil i anatas.

5. EROZIJA ČESTICAMA

Erozijsko trošenje definira se kao skidanje materijala sa čvrste površine uslijed mehaničkog dodira same površine i udarajućih čestica. Kako bi bolje razumjeli razliku između erozije i abrazije, treba reći da abrazijsko trošenje predstavlja gubitak materijala koji je posljedica struganja krutog materijala po čvrstoj podlozi. Najveća razlika između ova dva načina trošenja je ta što erozijsko trošenje prenosi kinetičku energiju u samu površinu materijala. Iz toga možemo zaključiti da je gubitak materijala izazvan erozijom funkcija kvadrata brzine čestice. [15]



Slika 13. Jedinični sudar krute čestice sa trošenom površinom [15].

- I) „upad“ krute čestice trošenja određenom brzinom gibanja i pod određenim kutom, te sudar s trošenom površinom materijala
- II) odbijanje krute čestice od trošene površine uz prateće razaranje površine otkidanjem djelića materijala u obliku čestice trošenja.[16]

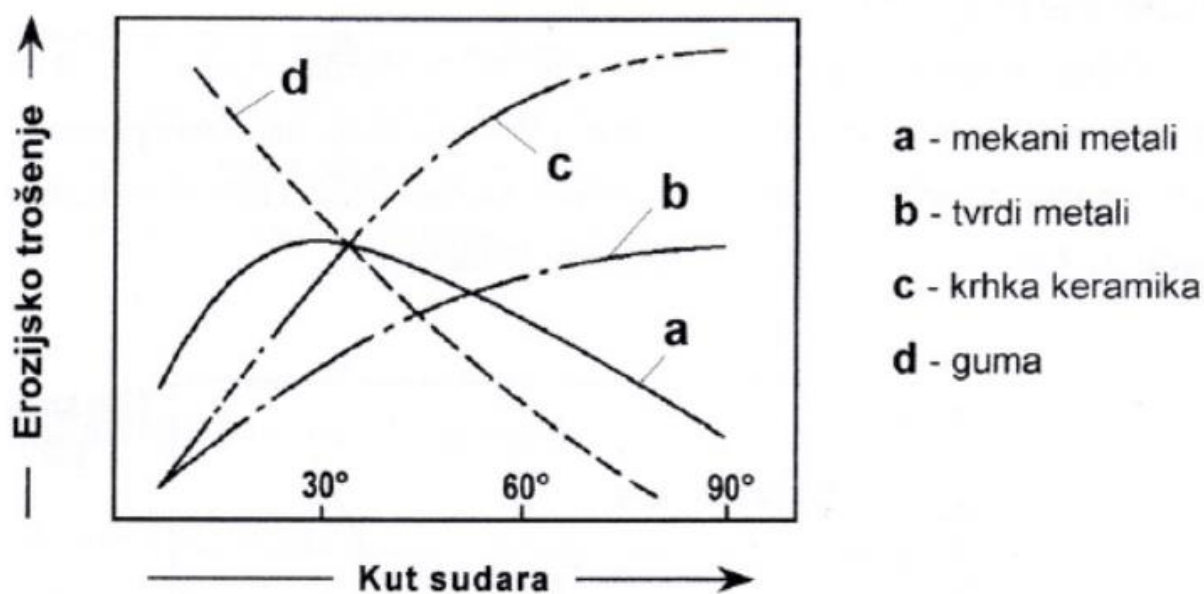
Iako je kut upada čestice najvažniji parametar koji utječe na eroziju postoje i mnogi drugi parametri koji utječu na eroziju česticama, neki od tih su:

- utjecaj veličine erozijskih čestica,
- utjecaj brzine gibanja čestica,
- utjecaj oblika erozivnih čestica,
- utjecaj temperature.[17]

5.1. Kutevi upada čestica

Trošenje materijala u najvećoj mjeri ovisi o kutu upada čestice. Mjereno u odnosu na ravninu površine, ti kutevi mogu biti u razmaku od 0° do 90° . Prema rezultatima raznih ispitivanja, erozija keramičkih materijala je najizraženija pri kutu upada od 90° , dok će se smanjenjem toga kuta prema nižim vrijednostima erozijsko trošenje smanjivati. Ovako značajna promjena stupnja erozije s promjenom kuta upada čestice rezultat je različitosti mehanizma skidanja materijala. Pri manjim kutevima upada čestice dominantan mehanizam skidanja materijala sa površine je izbijanje zrna iz površinskog sloja, te plastična deformacija. Kako se kut upada čestica približava 90° , dominantan mehanizam trošenja postaje izbijanje zrna erodirane površine, bez utroška kinetičke energije na plastičnu deformaciju.[15]

Na sljedećoj slici prikazano je kako duktilni materijali, kao metali i legure postižu najveći stupanj erodivnosti pri manjim kutevima udara, npr 15° - 30° . Za razliku od njih, krhki materijali kao npr. staklo i keramika, postižu najveće vrijednosti kod većih kuteva, tj. oko 90° . [16]

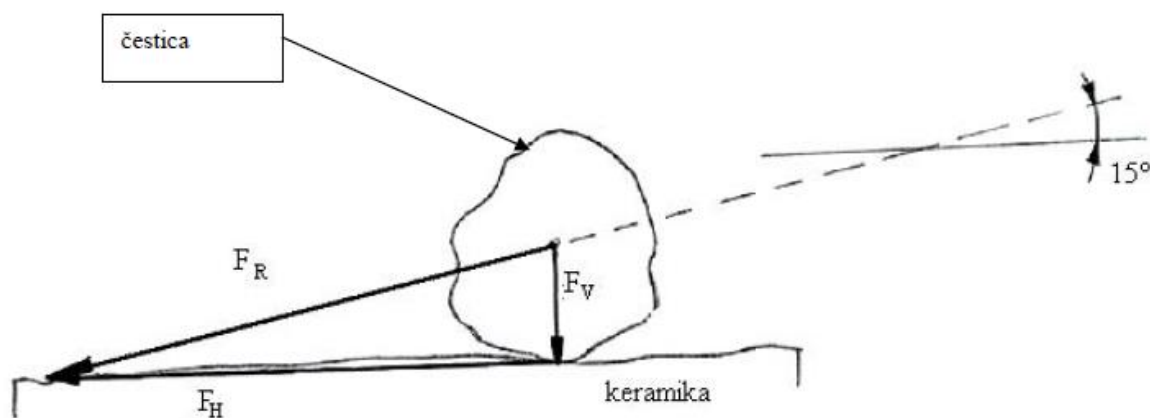


Slika 14. Erozijsko trošenje za pojedine materijale u ovisnosti o kutu udara [16].

5.1.1. Erozijsko trošenje pri manjim kutevima upada čestice - Abrazivna erozija

Kad su kutevi upada manji kinetička energija čestice u većini slučajeva izaziva brazdanje površine, dok mali dio te energije dijeluje u smjeru normale na površinu izazivajući tek slabija ponavljajuća udarna opterećenja. Jedine vidljive pukotine nastale abrazivnom erozijom su one na samim vrhovima brazdi.

Za efekt brazdanja površine ključni su plastična deformacija i rezanje materijala, za inicijaciju i propagaciju interkristalnih mikropukotina odgovorna su udarna naprezanja. Kako keramike posjeduju visoku tvrdoću plastična deformabilnost im je praktično neznatna, a time im je i efekt gubitka materijala abrazivnom erozijom jako malen.[15]



Slika 15. Poligon sila u slučaju abrazivne erozije [15].

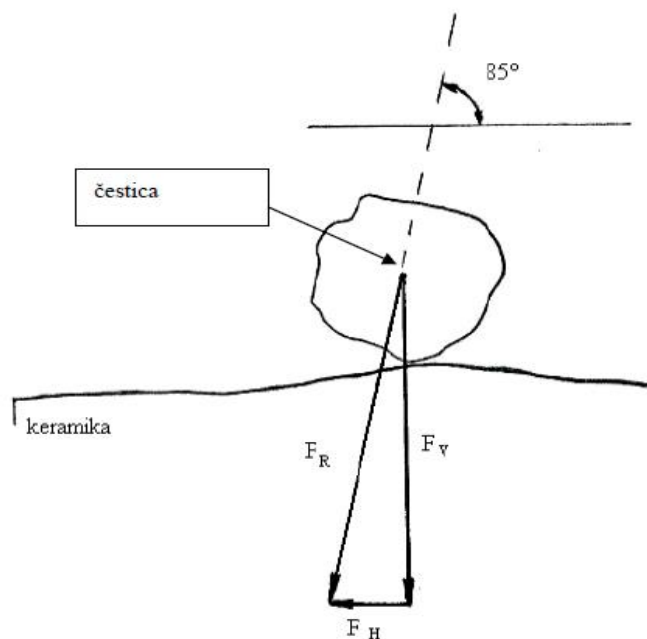
Na slici 15. je prikazano kako dominantna horizontalna komponenta sile F_H uzrokuje struganje čestice površinom (abraziju), dok je vertikalna komponenta sile F_V odgovorna za nastanak pukotina puno manja. [15]

5.1.2. Erozijska pri većim kutevima upada čestice – Udarne erozije

Mnogo je izraženiji gubitak čestice erozijom kada je kut udara čestice veći. Čestice koje o površinu materijala udaraju okomito, ili gotovo pod pravim kutom, prenose površini svu kinetičku energiju u obliku udarnog opterećenja.

Kako keramike imaju nisku lomnu žilavost pukotine po granicama zrna lako prerastaju (propagiraju) u mrežu pukotina. Kod takvih uvjeta svaki sljedeći udar čestice o površinu keramike vrlo lako izbija kristalno zrno iz njegove strukture.

Ovim mehanizmom trošenja gubitak materijala se može donekle usporiti ukoliko su kristalna zrna površine za trošenje izdužena. Izdužena su zrna međusobno kompaktija i čvršća, a i mikropukotine teže napreduju po njihovim granicama, te interkristalne pukotine prerastaju transkristalne za čiju je propagaciju potrebno mnogo veće opterećenje.[15]

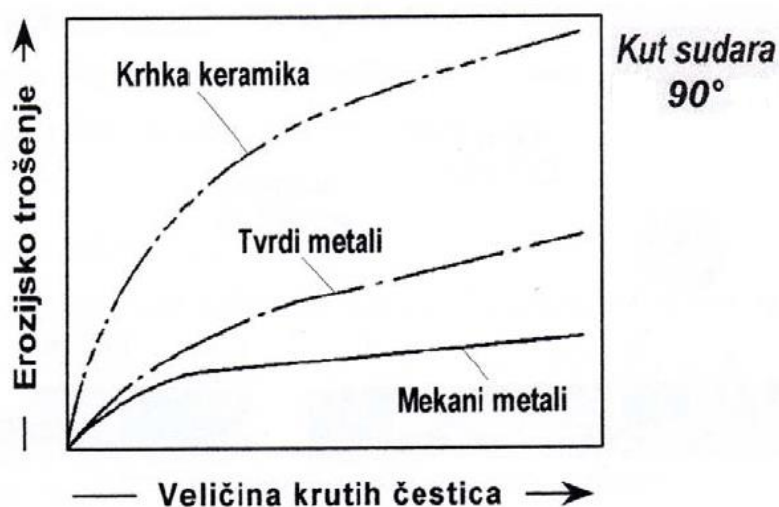


Slika 16. Poligon sila u slučaju udarne erozije [15].

Slika 16. pokazuje kako je za nastanak pukotina u površinskom sloju zaslužna vertikalna sila F_v , dok je horizontalna sila F_h gotovo zanemariva.

5.2. Utjecaj veličine erozijskih čestica

Erozijsko trošenje raste s porastom veličine krutih čestica, što je i razumljivo, budući da veće čestice znače i veću udarnu energiju koja se prenosi na trošenu površinu u trenutku sudara. Zbog toga je također razumljiva i povećana erozijska osjetljivost krkih materijala na porast veličine erozijskih čestica.[17]

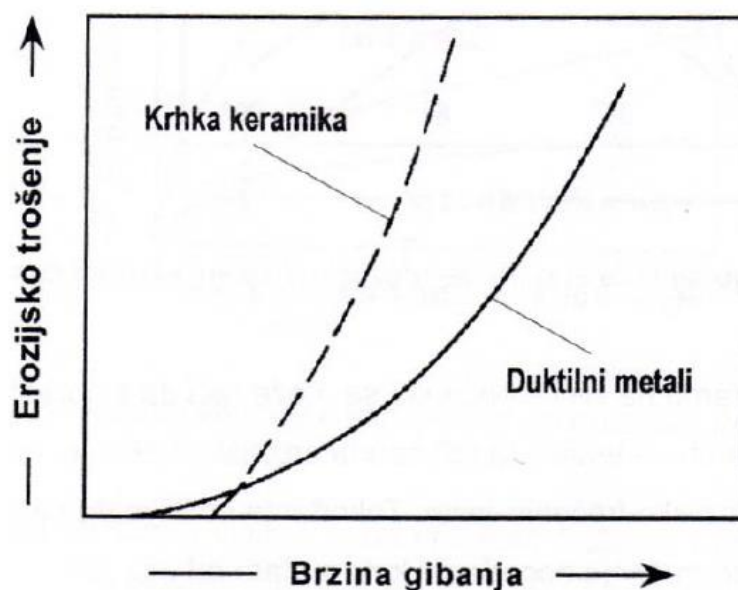


Slika 17. Utjecaj veličine krutih čestica na erozijsko trošenje [17].

Neka istraživanja su pokazala da taj porast erozije s veličinom porasta čestica vrijedi za neke materijale samo do određene vrijednosti (50 do 100 μm), nakon koje brzina erozije prestaje biti ovisna o veličini čestice.[17]

5.3. Utjecaj brzine gibanja čestica

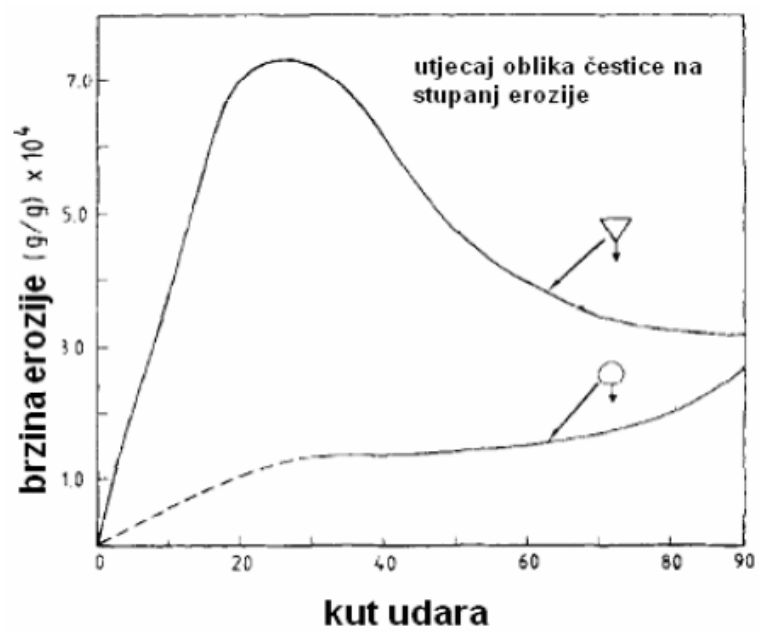
Brzina gibanja krute čestice, kojom se ista sudara sa trošenom površinom, glavni je čimbenik njezine udarne energije, budući da se radi o kinetičkoj energiji u čijem iznosu s kvadratom ovisnosti. Stoga brzina gibanja čestice ima vrlo izražen utjecaj na intezitet erozijskog trošenja krutim česticama.[17]



Slika 18. Utjecaj brzine gibanja na erozijsko trošenje krutim česticama pri kutu udara od 90° [17].

5.4. Utjecaj oblika erozivnih čestica

Na međuzavisnost brzine erozije i kuta udara čestica također utječe sam oblik čestice. Naime, ustanovljeno je da čak i kod duktilnih materijala pod normalnim kutem udara, najveća erozija će biti prisutna kod nepravilnog oblika čestica.[17]



Slika 19. Utjecaj oblika čestica na brzine erozije [17].

6. EKSPERIMENTALNI DIO

6.1. Priprema podloge

Kao podloga za sol-gel filmove korišten je nehrđajući čelik X5 CrNi 18-10 (AISI 304). Kemijski sastav ovog čelika dan je u tablici 1.

Tablica 1. Kemijski sastav nehrđajućeg čelika X5 CrNi 18-10 (AISI 304)

| C, % | Mn, % | Si, % | Cr, % | Ni, % | Mo, % | Cu, % | P, % | S, % | Fe, % |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|
| 0,06 | 1,18 | 0,38 | 17,9 | 7,76 | 0,16 | 0,32 | 0,037 | 0,006 | ostatak |

Prilikom ispitivanja korištena su 2 uzorka od navedenog nehrđajućeg čelika dimenzija 17x17x80 mm. Ispitivane podloge su, prije nanošenja sol-gel prevlaka, brušene brusnim papirima od silicijevog karbida različitih granulacija (180-1000 μ m) i zatim polirane dijamantnom pastom (3 μ m i 0,25 μ m). Brušenjem smo skinuli sloj prljavštine, apsorbiranih plinova, oksida i plastično deformirani sloj kako bi nanošenje sol-gel prevlake na podlogu uzorka bilo ravnomjerno. Nakon svakog brušenja uzorak se ispiri vodom. Poliranje dijamantnom pastom omogućava dobivanje glatke površine na koju je moguće nanijeti tanke nanostrukturirane prevlake. Poslije poliranja uzorci se uranjaju u ultrazvučnu kupelj u acetonu, a zatim su podloge osušene u sušioniku.



Slika 20. Uzorak u ultrazvučnoj kupelji

Na slici 21. prikazan je uređaj za sušenje ispitnih uzoraka.



Slika 21. Uređaj za sušenje uzoraka

6.2. Priprava sola

Za pripravu $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ sola korištene su sljedeće komponente:

1. Otapalo: 40 mL i-propanola
2. Za peptizaciju: 1,3 mL acetilacetona
3. Prekursor prvi: 0,43 mL cirkonijevog butoksida
4. Prekursor drugi: 5 mL titanovog izopropoksida
5. Katalizator: 0,7 mL 0,05 M HNO_3

6.3. Postupak nanošenja sol-gel prevlaka na podlogu od nehrđajućeg čelika

Postupak nanošenja $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ sol-gel prevlaka provodit će se postupkom uranjanja, na predhodno izrezanu, očišćenu, izbrušenu i ispoliranu podlogu od nehrđajućeg čelika. Prevlake su nanešene na 2 jednaka uzorka, oba uzorka su uranjanja brzinom od 100 mm/min te su nakon uranjanja držani 3 minute u solu-gelu da bi se prevlaka nanijela što ravnomjernije. Brzina izranjanja je također bila jednaka brzini uranjanja, za oba uzorka je bila 100 mm/min. Nakon svakog od 3 ponovljena postupka uranjanja, držanja i izranjanja, uzorci su sušeni na zraku u trajanju od 30 minuta te su nakon toga sušeni u sušioniku na temperaturi od 100°C u trajanju od 1h. Ovaj postupak je proveden 3 puta radi povećanja debljine sloja.

Nakon ovih postupaka proveli smo postupak kalciniranja, uzorak 1 kalciniran je nakon svakog postupka uranjanja i sušenja (ukupno tri puta). Uzorak 2 kalciniran je samo jednom na kraju čitavog postupka uranjanja. I uzorak 1 i uzorak 2 su kalcinirani na temperaturi od 500°C, dok je temperatura ugrijavanja bila postupna i iznosila je 2°C/min. Hlađenje nakon postupka kalciniranja je provedeno u peći. Nakon postupka kalciniranja i hlađenja uzorci su izrezani na 4 komada dimenzija 17x17x17 mm koji su poslije rezanja prikladni za provedenje postupka erozijskog trošenja. Na svakom izrezanom komadu su 4 površine na kojima se nalazi sol-gel prevlaka od TiO₂-ZrO₂.

Tablica 2. Broj slojeva, brzina uranjanja i temperatura kalciniranja pojedinih uzoraka

| UZORAK | BROJ SLOJEVA | BRZINA URANJANJA | BROJ KALCINIRANJA | TEMPERATURA KALCINIRANJA |
|----------|--------------|------------------|-------------------|--------------------------|
| UZORAK 1 | 3 | 100 mm/min | 3 | 500°C |
| UZORAK 2 | 3 | 100 mm/min | 1 | 500°C |

Na slici 22. prikazan je uređaj za uranjanje i izranjanje uzorka.



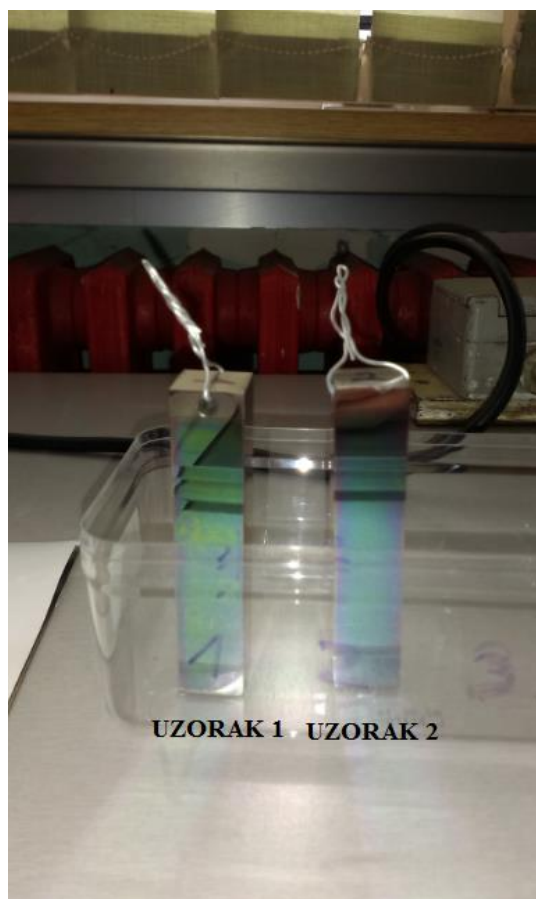
Slika 22. Uređaj za uranjanje i izranjanje uzorka

Na sljedećoj slici prikazan je postupak uranjanja uzorka 1 brzinom 100 mm/min, nakon uranjanja uzorak smo držali u solu-gelu 3 minute, te se potom uzorak izranja brzinom jednakom kao kod uranjanja.



Slika 23. Postupak uranjanja

Na slici 24. su prikazani uzorak 1 i uzorak 2 nakon provedenog postupka uranjanja, držanja i izranjanja. Na površini uzoraka vidljiv je nanešeni sloj $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ koji je zelenkaste boje.



Slika 24. Uzorci 1 i 2 nakon provedenih postupaka uranjanja, držanja i izranjanja

Nakon provođenja toga postupaka uzorci se suše na zraku pa u uređaju za sušenje, potom se klaciraju u peći na temperaturi od 500°C.

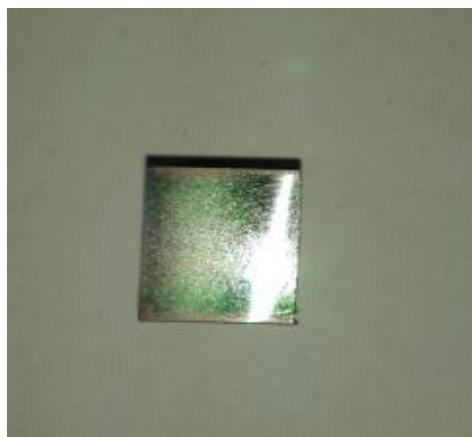


Slika 25. Peć u kojoj su uzorci kalcinirani



Slika 26. Uzorak prilikom postupka kalciniranja

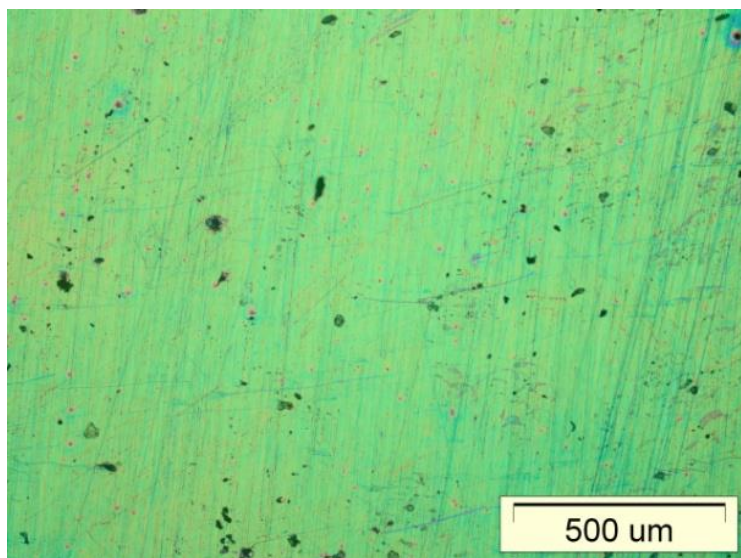
Nakon provođenja svih ranije spomenutih postupaka, uranjanja, držanja, izranjanja i kalciniranja, uzorci se režu na prikladne dimenzije pogodne za erozijsko trošenje kvarcnim pjeskom. Dimenzije izrezanih komada su 17x17x17 mm. Na svakom izrezanom komadu od oba uzorka su 4 površine navedenih dimenzija na koje imaju na sebi prevlaku od $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.



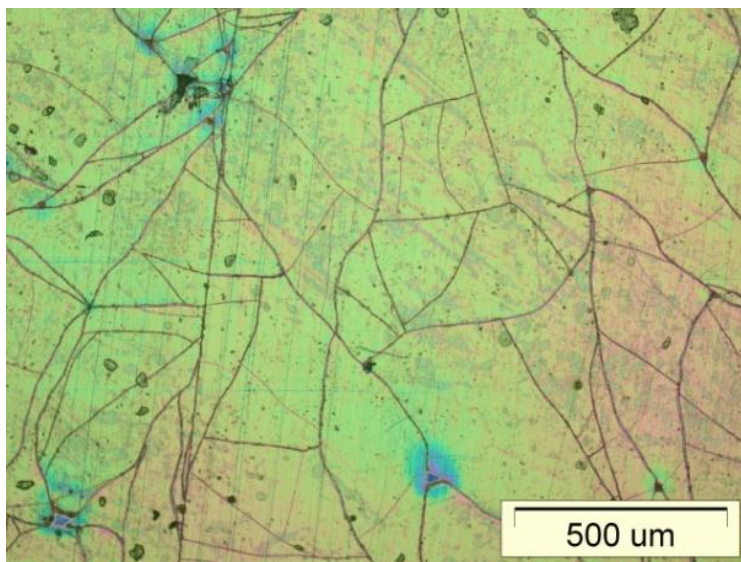
Slika 27. Izgled uzorka koji je pogodan za erozijsko trošenje

6.4. Analiza površine sol-gel prevlake

Slike 28. i 29. prikazuju površinu prevučenog uzorka što se odlično vidi sa optičkim mikroskopom. Prevlaka, kod uzorka 2, koji je kalciniran samo jednom, nakon što je tri puta ponovljen postupak uranjanja i sušenja, je ispucana što se jasno vidi. Predpostavlja se da je do pucanja došlo zbog toga što su sva tri sloja kalcinirani u isto vrijeme, odnosno prevlaka je prevelike debljine.



Slika 28. Površina prevlake snimljena svjetlosnim mikroskopom: uzorak 1

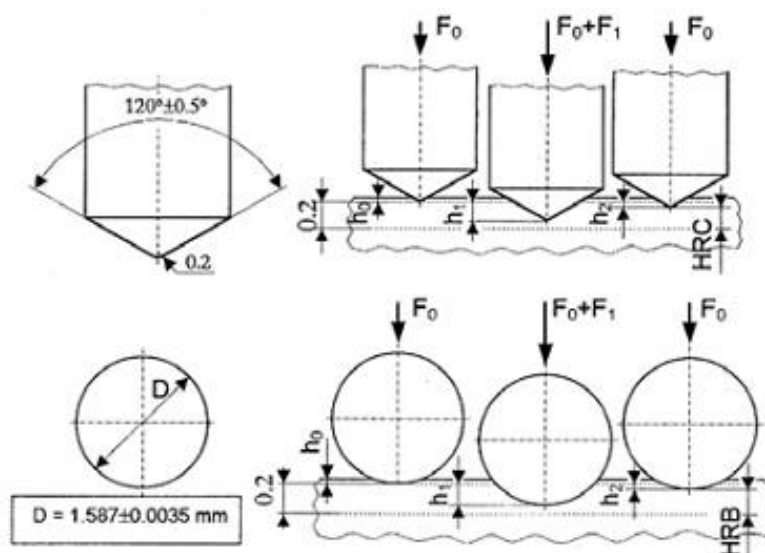


Slika 29. Površina prevlake snimljena svjetlosnim mikroskopom: uzorak 2

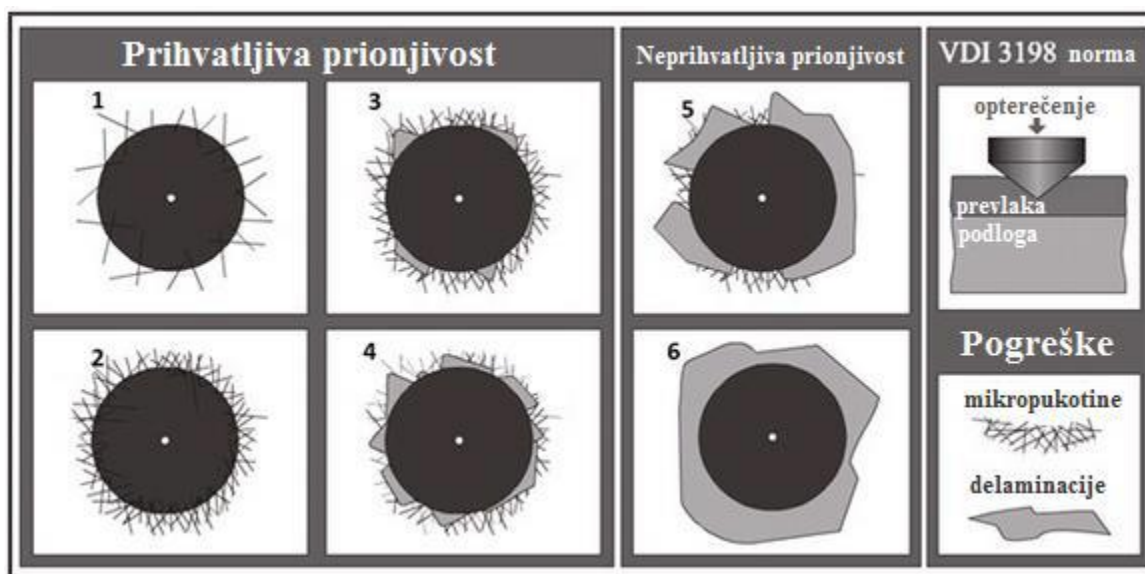
6.5. Mjerenje prionjivosti prevlake

Metoda kojom je ispitivana prionjivost prevlake zove se Rockwellova metoda ispitivanja prionjivosti prevlake. Dakle, osim ispitivanja tvrdoće Rockwellovom metodom može se (odrediti) i prionjivost tankih tvrdih prevlaka. U metal (po ovoj metodi se mjeri samo tvrdoća metalnih materijala) se utiskuje dijamantni stožac ili kuglica od kaljenog čelika. Penetrator je dijamantni stožac s vršnim kutem od 120° . [18]

Prednost ova testa je jednostavnost, no ima i svoje mane, kao što su nedostaci informacija o kvantiteti koje se temelje na subjektivnoj procjeni ispitavača. Kao što je prikazano na slici 30 (gore), ovaj test uključuje Rockwell ispitivanje tvrdoće koji ima konusni penetrator s dijamantnim vrhom. Uslijed opterećenja penetrator prolazi kroz prevlaku i uzrokuje plastičnu deformaciju na podlozi (osnovnom materijalu). Pukotina se proučava pomoću mikroskopa te se klasificira prionjivost prevlake (prema VDI 3196 normi) u 6 razreda. [19]



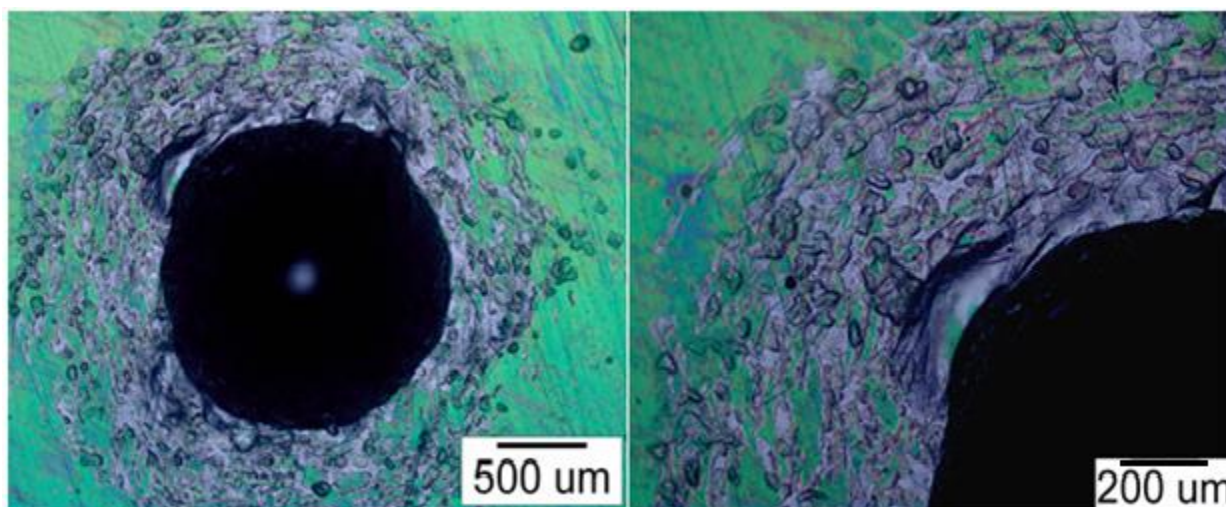
Slika 30. Shematski prikaz mjerenja tvrdoće (utiskivanja penetratora) po HRC i HRB metodi [18].



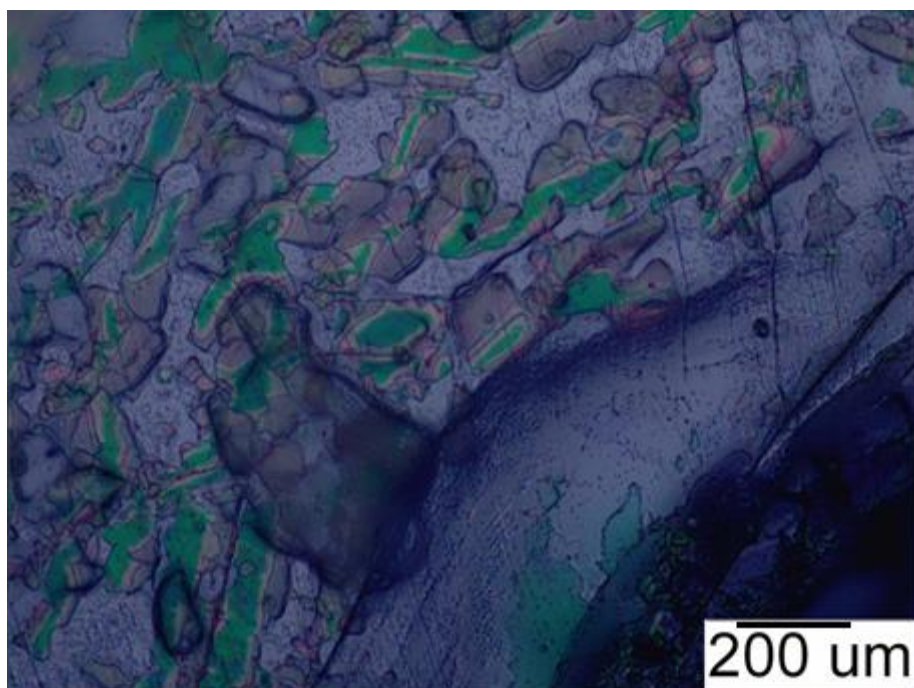
Slika 31. Procjena prionjivosti prevlake izmjerene HRC metodom [19].

Na slici 31. vidimo prikaz četiri primjera dobre prionjivosti (od 1 do 4), i dva loše (5 i 6). Razlika između dobre i loše prionjivosti je u količini delaminacije (ljuštenja).

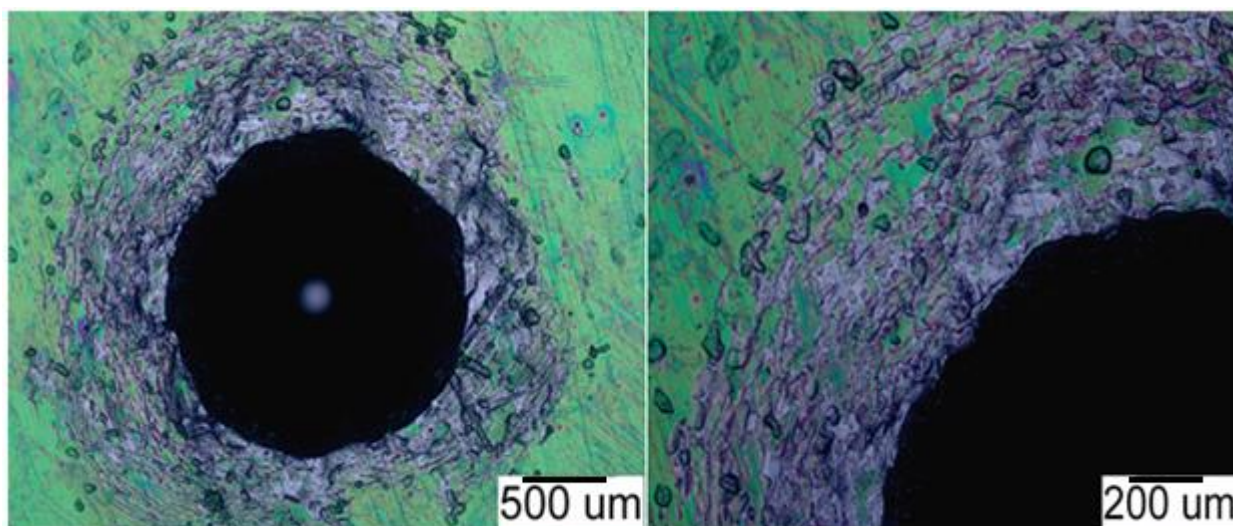
6.5.1. Rezultati prionjivosti uzorka 1 (kalciniran 3 puta)



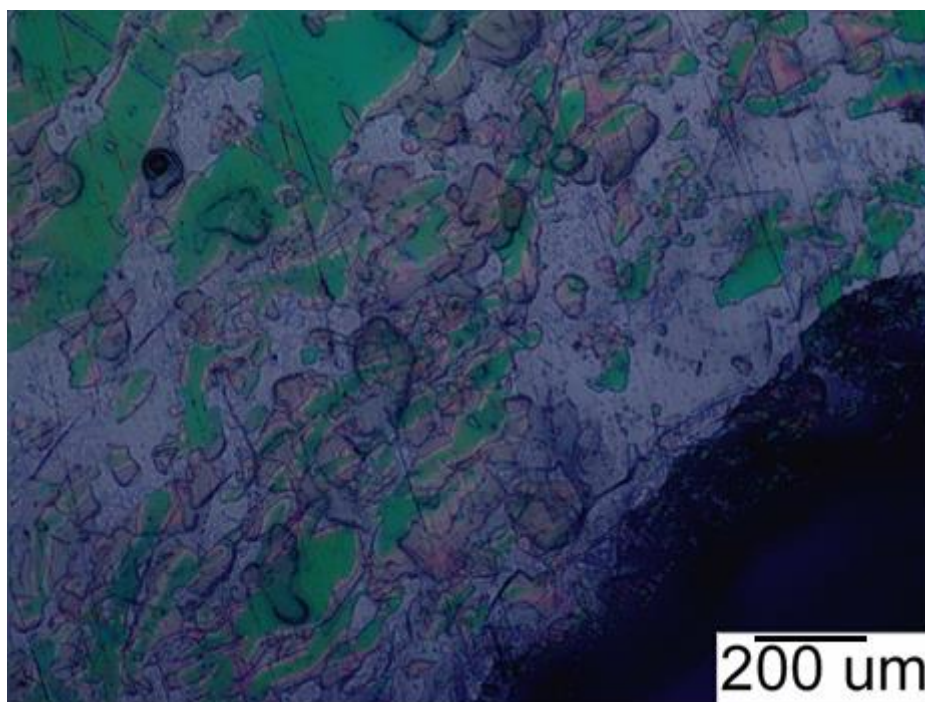
Slika 32. Površina uzorka 1 A (povećanje: lijevo 50x, desno 100x).



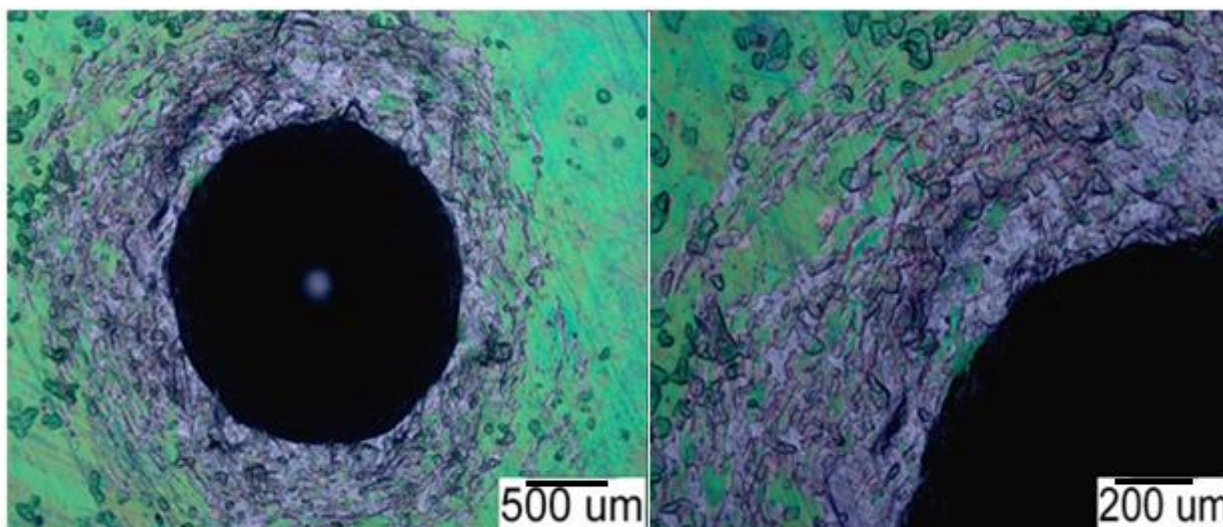
Slika 33. Površina uzorka 1 A (povećanje 200x).



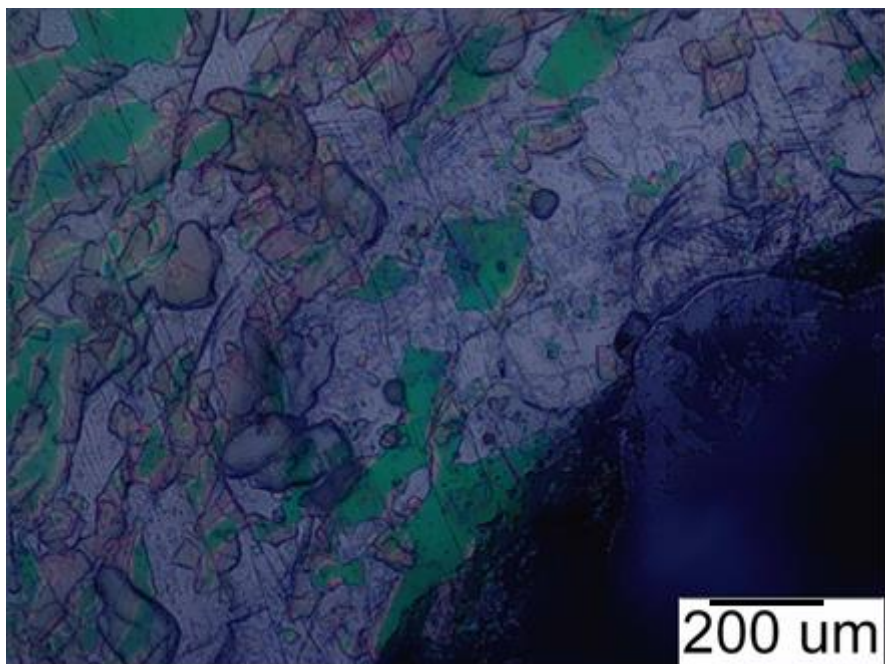
Slika 34. Površina uzorka 1 B (povećanje: lijevo 50x, desno 100x).



Slika 35. Površina uzorka 1 B (povećanje 200x).



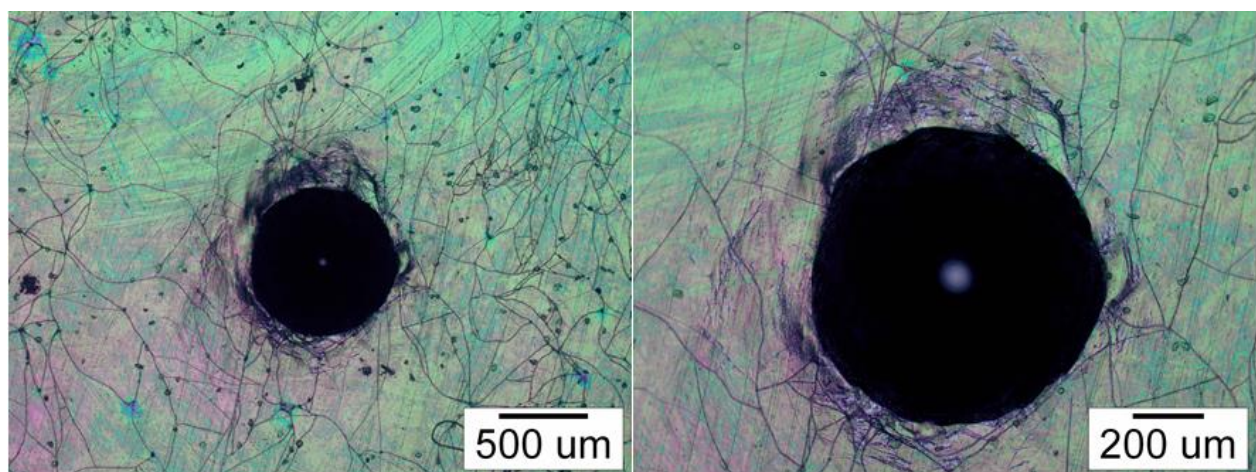
Slika 36. Površina uzorka 1 C (povećanje: lijevo 50x, desno 100x).



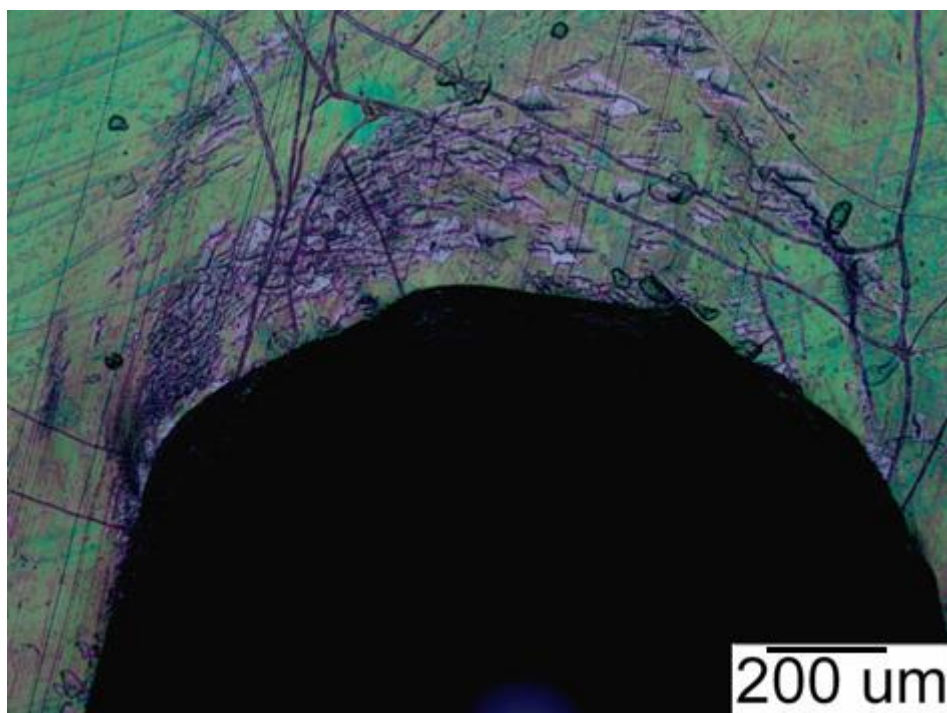
Slika 37. Površina uzorka 1 C (povećanje 200x).

Rockwellova analiza prionjivosti prevlake kod uzorka 1 (kalciniran 3 puta) je provedena tri puta, tj. imamo tri otiska na površini uzorka (A, B, C). Analizom dobivenih rezultata vidi se da na površini nemamo tako puno mikropukotina, ali zato imamo puno delaminacija oko otisaka. Mikropukotine su iste kod sva tri otiska, dok kod uzorka 1 A imamo najviše delaminacija oko otiska, iako su delaminacije izražene i kod druga dva otiska. Uzorak 1 je primjer loše prionjivosti prevlake, zbog toga ga možemo smjestiti u 5. razred po normi VDI 3198.

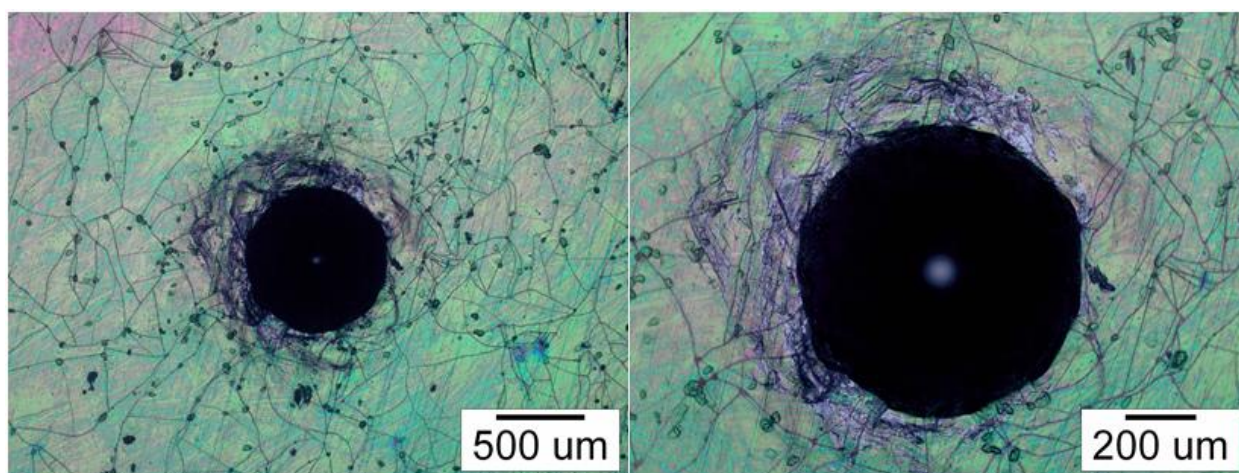
6.5.2. Rezultati prionjivosti uzorka 2 (kalciniran 1 put)



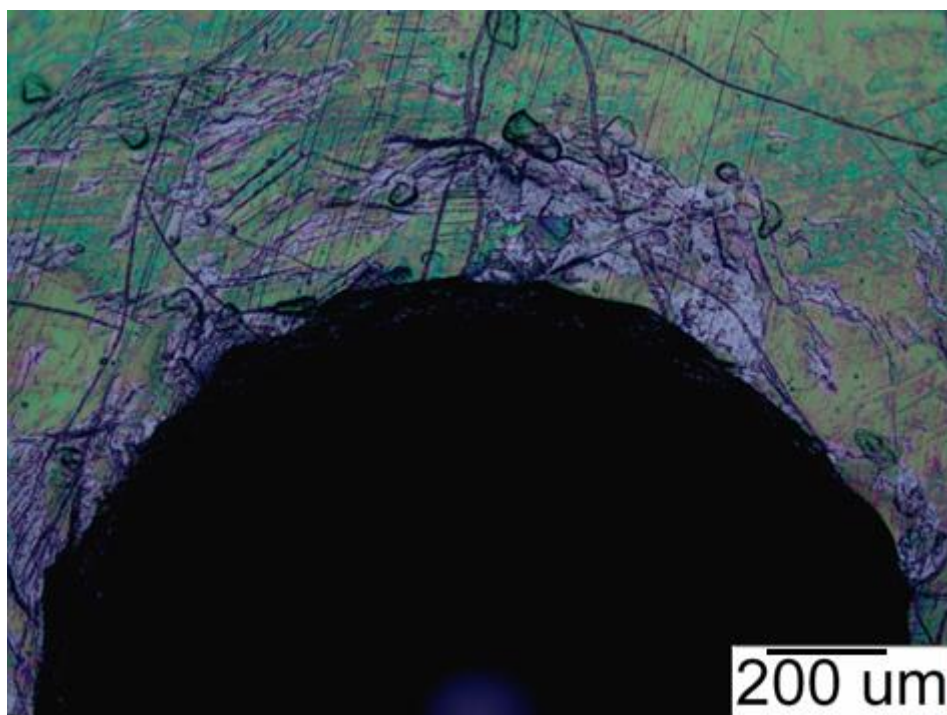
Slika 38. Površina uzorka 2 A (povećanje: lijevo 50x, desno 100x).



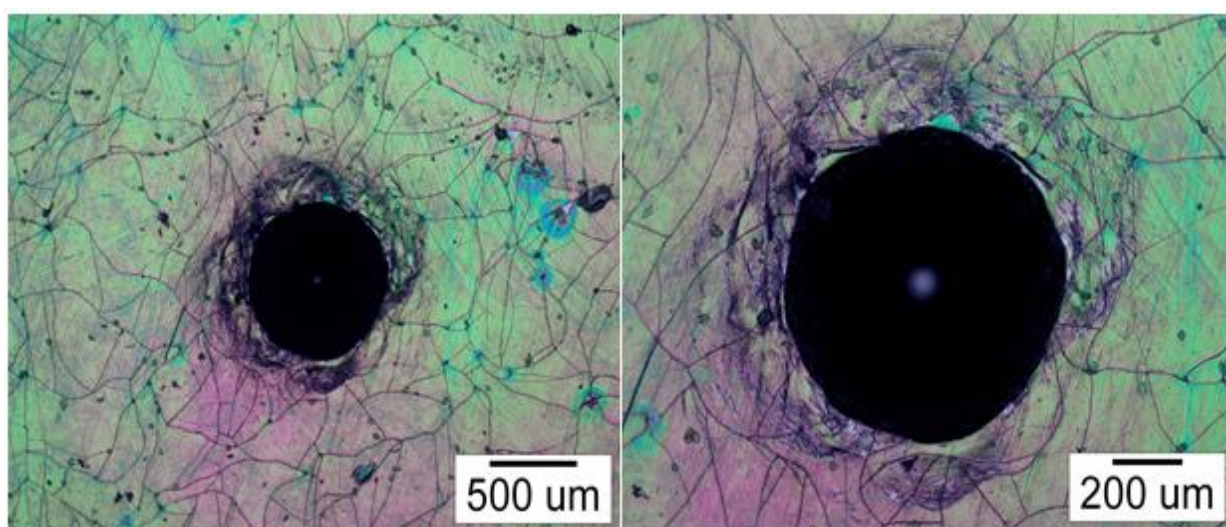
Slika 39. Površina uzorka 2 A (povećanje 200x).



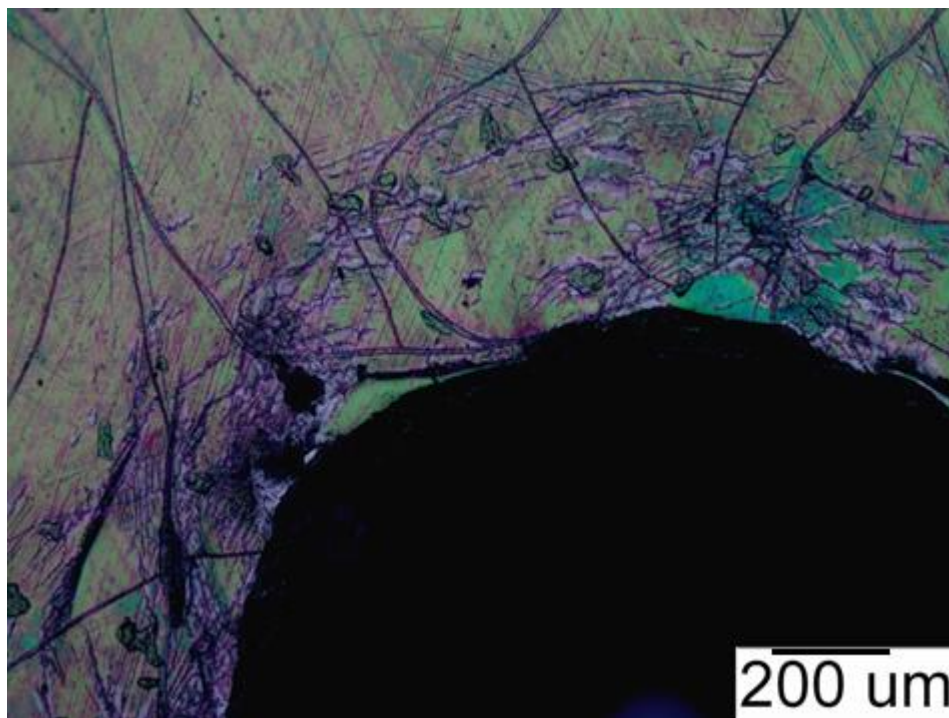
Slika 40. Površina uzorka 2 B (povećanje: lijevo 50x, desno 100x).



Slika 41. Površina uzorka 2 B (povećanje 200x).



Slika 42. Površina uzorka 2 C (povećanje: lijevo 50x, desno 100x).



Slika 43. Površina uzorka 2 C (povećanje 200x).

Pukotine koje vidimo na dijelu površine udaljene od otiska ne potječu od utiskivanja nego postoje od prije, vidljivo iz slike 28. i slike 29. (poglavlje 6.4.) koje prikazuju površinu uzorka prije trošenja i prije utiskivanja penetratora. Ove pukotine na uzorku 2 (kalciniran 1 put) su nastale prilikom postupka kalciniranja. Analizom rezultata uzorka 2 vidi se da na površini imamo dosta mikropukotina po površini (najviše kod otiska C), ali zato imamo malu delaminaciju oko otiska (delaminacija je jednaka kod sva tri otiska). Zbog ovakvih karakteristika ovaj uzorak se smješta u 3. razred po normi VDI 3198.

Dakle, nakon analize proionjivosti prevlake uzorka 1 (kalciniran 3 puta) i uzorka 2 (kalciniran 1 put), možemo zaključiti nakon uvećanja površine da je uzorak 2 pokazao bolju prionjivost prevlake od uzorka 1, unatoč tome što je prevlaka ispucana smo uzorak 2 smjestili u 3.razred, a uzorak 1 u lošiji 5.razred.

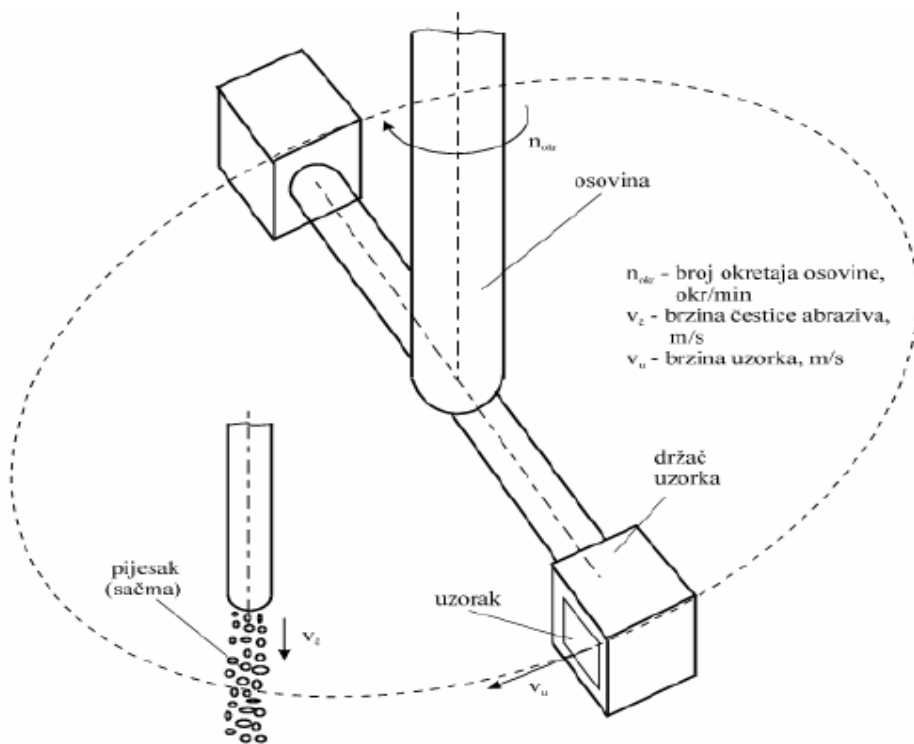
7. ISPITIVANJE OTPORNOSTI NA EROZIJSKO TROŠENJE

Ispitivanje otpornosti na erozijsko trošenje provedeno je u Laboratoriju za tribologiju, Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Uređaj ima mogućnost podešavanja kuta udara čestica erodenta, te se može podešavati broj okretaja osovine. Uređaj na kojem je provedeno ispitivanje je prikazan na sljedećoj slici.



Slika 44. Uređaj za ispitivanje otpornosti na erozijsko trošenje

Na slici 45. je označen detalj A, koji prikazuje osovinu i nosače uzorka te njihovu putanju kroz mlaz erodenta.



Slika 45. Detalj A sa slike 44 [20].



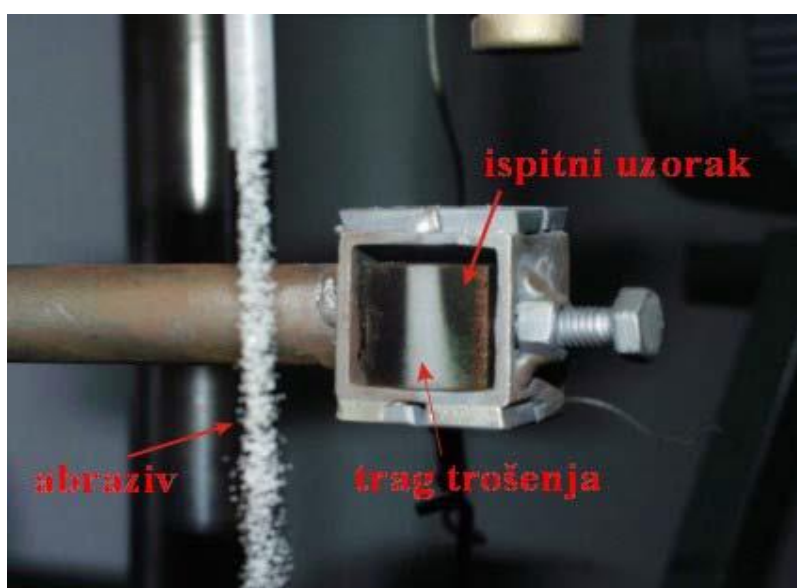
Slika 46. Detalj A na uređaju za ispitivanje erozijskog trošenja

7.1. Postupak erozijskog trošenja uzoraka

Uzorci koji su spremni za trošenje se učvršćuju u odgovarajuće držače kao što je prikazano na slici 47. i 48. U isto vrijeme se ispituju dva uzorka koji ima jednake uvijete trošenja, točnije vrte se jednakim brojem okretaja osovine i pri jednakom kutu upada čestice. Nakon uključjenja uređaja osovina se počinje rotirati zadanom brzinom vrtnje, dok se erodent (kvarcni pijesak ili sačma) se ubacuje u lijevak za dovod erodenta koji počinje curiti kroz sapnicu, u čiji mlaz uzorci udaraju pod određenim kutem udara. Kut udara čestica u uzorak je unaprijed određen.



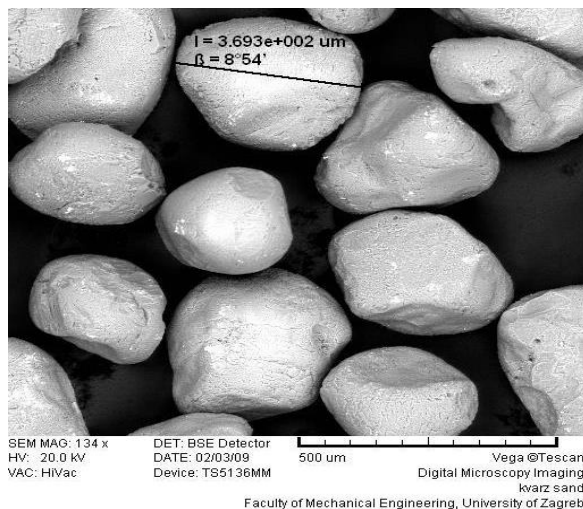
Slika 47. Ispitivanje otpornosti na erozijsko trošenje



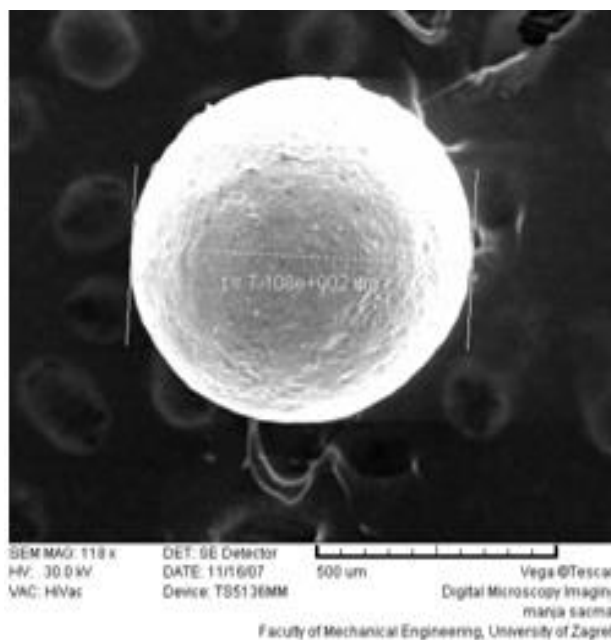
Slika 48. Položaj uzorka pod kutom od 90° u držaču prilikom ispitivanja na erozijsko trošenje

7.1.1. Parametri ispitivanja

- Abraziv: Kvarcni pijesak SiO_2 (slika 49), i sačma promjera 700 μm (slika 50).
- Broj udaraca uzorka u snop abraziva: 200 udaraca, 500 udaraca, 1000 udaraca.
- Kutevi udara uzorka u mlaz erodenta: 90° i 30°
- Dimenzije uzorka: 17x17x17 mm
- Vrijeme trajanja ispitivanja: 200 udaraca 8 sec, 500 udaraca 21 sec, 1000 udaraca 42 sec.
- Brzina vrtnje: 1440 okr/min



Slika 49. Zrnca silicij oksidnog (kvarcnog) pijeska snimljena pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM-om) [15].



Slika 50. SEM snimka abraziva od čelične sačme

U ovom ispitivanju uzorci su zbog male debljine prevlake trošeni kraće vrijeme nego je to uobičajeno, kako bi se odredila otpornost prevlake, a ne osnovnog materijala. Zbog toga nije moguće kao kriterij otpornosti na trošenje uzeti gubitak mase jer su ti gubici mali, odnosno nije ih moguće točno odrediti mjerenjem mase korištenjem analitičke vage od 10^{-5} g. Umjesto toga provedena je kvantitativna dubinska profilna analiza (QDP) optičkim emisijskim spektrometrom s tinjajućim izbojem (GD-OES).



Slika 51. Izgled uzorka nakon provedenog postupka erozijskog trošenja

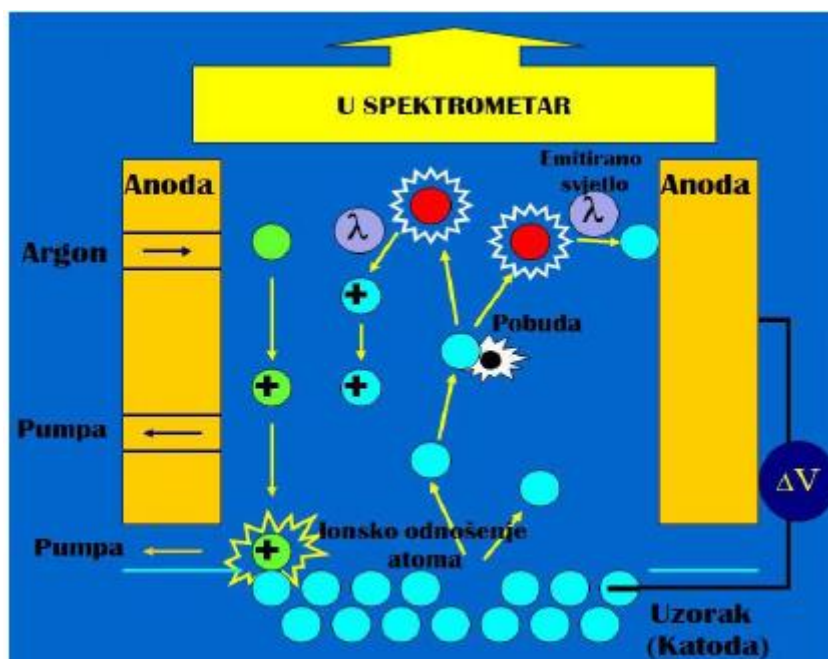
8. ODREĐIVANJE DEBLJINE PREVLAKE NAKON TROŠENJA

Optička emisijska spektrometrija s tinjajućim izbojem (GD-OES – *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*) primjenjuje se za određivanje kemijskog sastava osnovnog materijala, kemijskog sastava prevlake, a isto tako služi i za kvantitativnu dubinsku analizu (QDP) slojeva na površini osnovnog materijala tj. za utvrđivanje sastava sloja te rasporeda pojedinih elemenata od površine prema unutrašnjosti ispitnog uzorka. Na sljedećoj slici prikazana je unutrašnjost uređaja GDS 850A Leco, na kojem se vršilo ispitivanje.



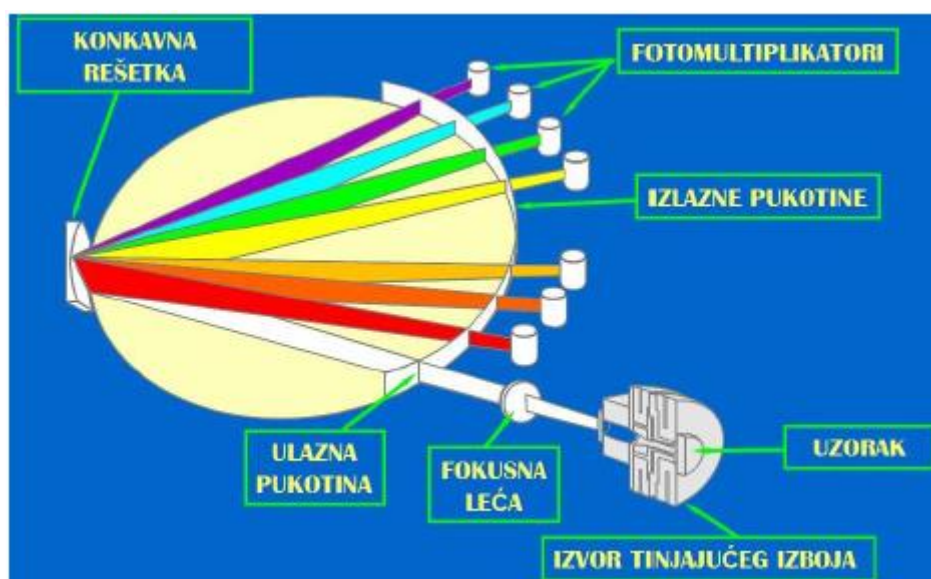
Slika 52. Unutrašnjost uređaja GDS 850, Leco

Da bi se napravila analiza potrebno je pobuditi atome što se postiže tinjajućim izbojem, odnosno plazmom. Plazmu čini ionizirani plemeniti plin argon. Ionizirani plin skida površinski sloj s površine ispitnog uzorka koji zatim disocira na atome te dalje slijedi pobuda tih atoma u plazmi. Elektroni u pojedinom atomu iz osnovnog stanja prelaze u pobuđeno stanje tj. prelazi na viši energetski nivo, a nakon 10 ns, elektron se vraća u početno stanje tj. prelazi na niži energetski nivo pri čemu se oslobađa energija koja se emitira u obliku svjetlosnog fotona (slika 53).



Slika 53. Mehanizam pobude atome uzorka kod GD-OES analize [21].

Ta energija, kao i valna duljina emitiranog svjetla, specifična je za svaki atom, odnosno kemijski element. Na taj način omućena je identifikacija atoma. Intezitet svjetla ukazuje na udio pojedinog kemijskog elementa u uzorku. Svjetlost nastala u navedenom procesu prolazi kroz spektrometar i koristi se za analizu. Svjetlost najprije prolazi kroz primarnu pukotinu, zatim dolazi na rešetku i reflektira se pod određenim kutom koji ovisi o valnoj duljini te zatim prolazi kroz sekundarnu pukotinu na fotomultiplikator (slika 54).



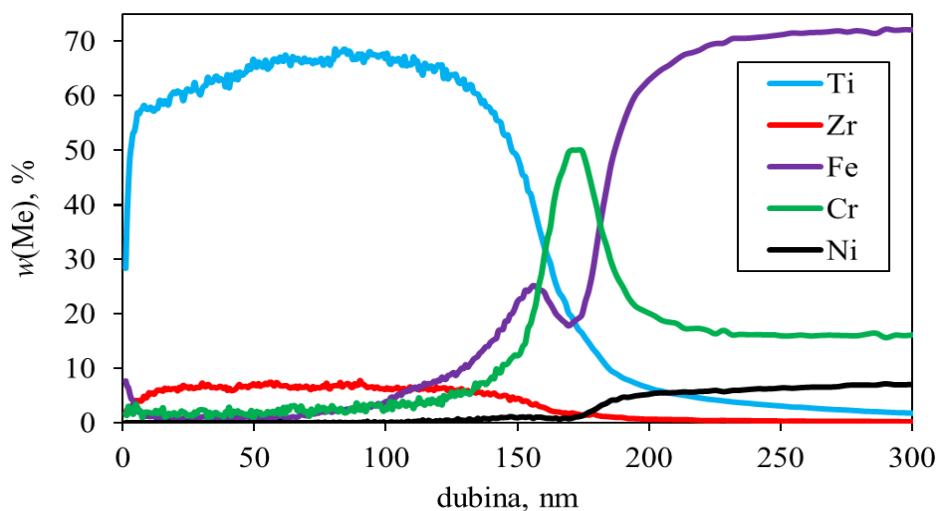
Slika 54. Shematski prikaz spektrometra u GD-OES uređaju [21]

U spektrometru može biti postavljeno mnogo fotomultiplikatora sa sekundarnom pukotinom kako bi se istovremeno moglo analizirati veći broj elemenata u uzorku. Uzorak mora biti vodljiv, kako bi se mogao koristiti kao katoda. Nevidljivi uzorci, kao što su metalni oksidi, mogu se analizirati tako da se sa uzorka uzme strugotina i pomiješa sa metalnim prahom, najčešće sa Cu.

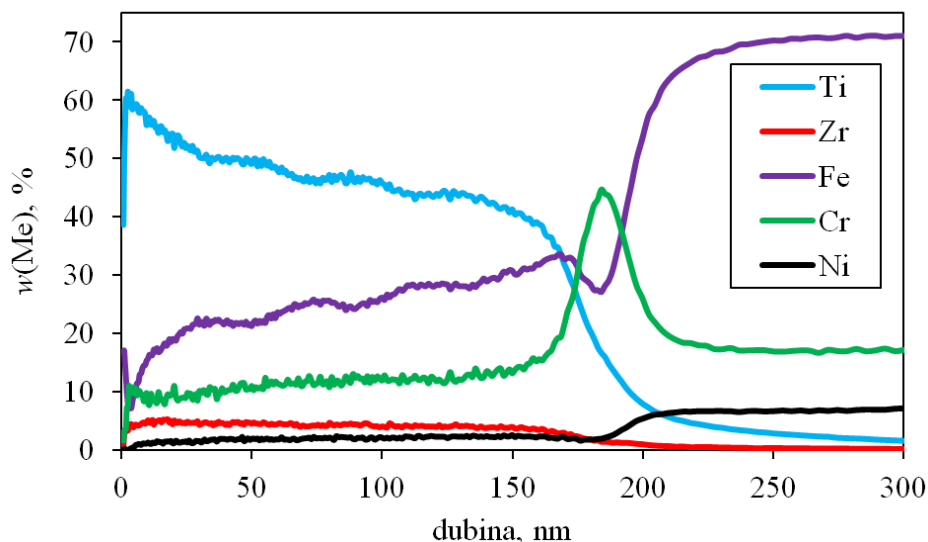
Kako bi se mogli analizirati nepoznati uzorci, potrebna je analitička metoda, koja daje korelaciju između udjela pojedinog elementa i mjerenog inteziteta. Iz tog razloga, potrebno je prije analize uređaj kalibrirati sa standardnim uzorcima čiji je kemijski sastav poznat i točno određen (u tu svrhu se koriste ili certificirani referentni materijali ili referentni materijali).[21]

8.2. Rezultati kvantitativne dubinske profilne analize (QDP)

Na sljedećim grafovima prikazan je raspored najvažnijih elemenata od površine prema unutrašnjosti trošenih uzoraka. Na trošenim površinama uzoraka postoji tanki površinski sloj adsorbiranog ugljika i različitih nečistoća zbog kojeg je na samoj površini zbroj masenih udjela prikazanih elemenata mnogo manji od 100%.. Kao referencu uzet ćemo uzorke na kojima se nije provodio postupak erozijskog trošenja.



Slika 55. Kvantitativna dubinska profilna analiza za netrošeni uzorak 1

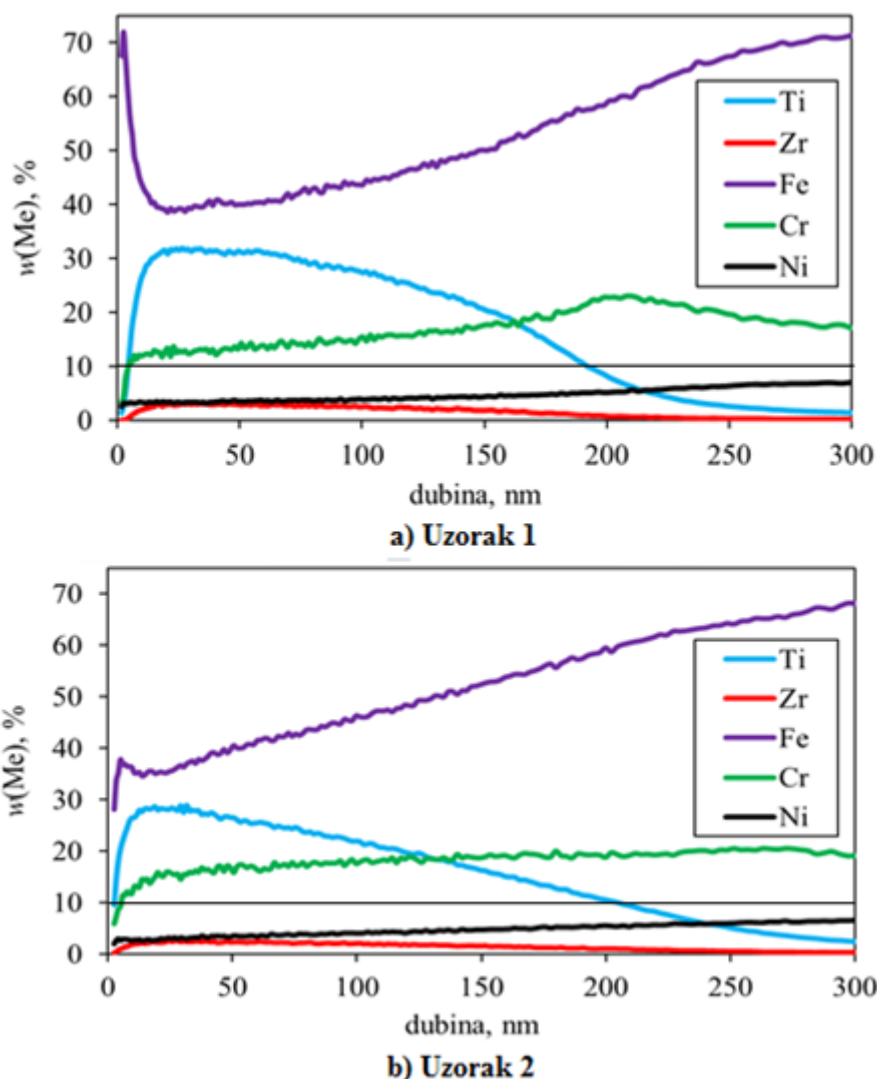


Slika 56. Kvantitativna dubinska profilna analiza za netrošeni uzorak 2

Za očekivati je da ćemo najviše titana i cirkonija imati na površini uzorka, zatim sve manje kako idemo dublje u površinu uzorka. Kod uzorka 2, koji se kalcinirao samo jednom na kraju čitavog procesa, udio titana se prema očekivanju smanjuje približno linearno po dubini uzorka sve dok se ne probije prevlaka. Uzorak 1 smo kalcinirali nakon svakog postupka uranjanja i zbog toga se udio titana po dubini praktički ne mijenja, čak se malo i povećava. U površinskom sloju uzorka 1 udio titana je 60% i vrlo malo se mijenja kroz dubinu, dok je kod uzorka 2, 61% ali puno brže pada kroz dubinu. Referentna vrijednost od 10% atomske vrijednosti titana se i kod uzorka 1 i kod uzorka 2 postiže na istoj dubini od 180 nm, nakon čega se probija prevlaka i raste udio Fe.

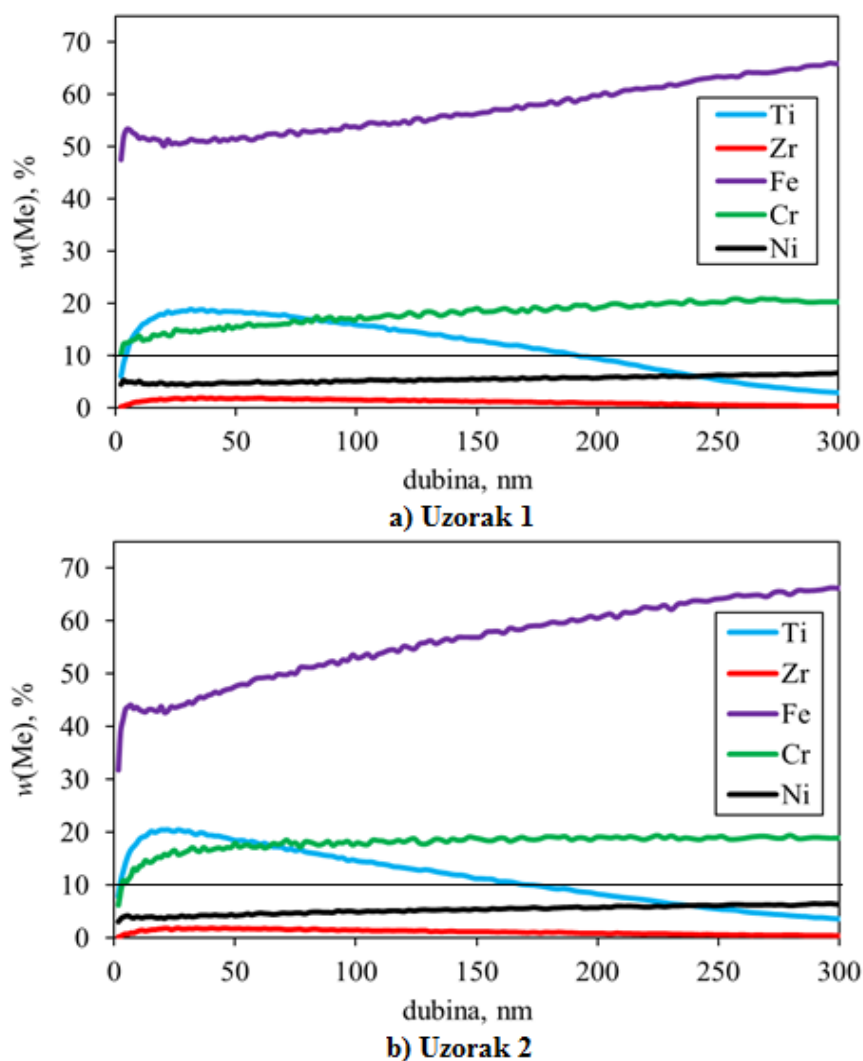
8.2.1. Analiza rezultata s obzirom na kut udara uzorka u mlaz erodenta

Jedan od tri najvažnija čimbenika kod erozijskog trošenja je kut udara uzorka u mlaz erodenta, zbog toga je provedena kvantitativna dubinska profilna analiza koja nam pokazuje razliku u površinskom sloju između dva kuta udara, kutevi od 30° i 90°.



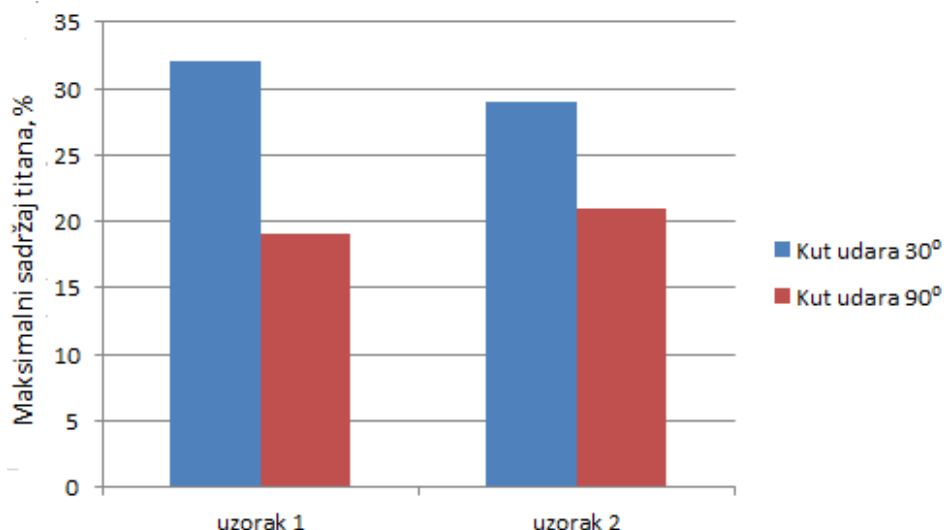
Slika 57. Kvantitativna dubinska profilna analiza uzoraka 1 i 2 (trošeni kvarcnim pijeskom, kut 30°, 500 udaraca, Me= Ti, Zr, Fe, Cr, Ni).

Slika 57. prikazuje kemijski sastav uzoraka 1 i 2 nakon trošenja kutom udara od 30°. Vidljivo je da u površinskom sloju imamo značajan udio titana (maksimalno 32% kod uzorka 1, odnosno 29% kod uzorka 2). Ako se kao mjera za određivanje debljine prevlake nakon trošenja uzme vrijednost dubine na kojoj je maseni udio titana pao ispod 10%, debljina prevlake uzorka 1 iznosi 190 nm, odnosno 205 nm kod uzorka 2. Oba uzorka su trošeni kvarcnim pijeskom, kutom udara 30°. Ako se to uspoređi s netrošenim uzorkom, može se zaključiti da se je debljina uzorka sloja povećala, što nije moguće. Razlog je taj što su čestice abraziva utisnule dijelove tvrde prevlake u mekani osnovni materijal. Uzorak 1 ima znatno veći udio titana kroz dubinu uzorka (na dubini od 100 nm udio titana kod uzorka 1 iznosi 28%, dok kod uzorka 2 iznosi 21%), i sporije pada. S obzirom na ovakve rezultate možemo zaključiti da je uzorak 1 otporniji na trošenje od uzorka 2, ako su trošeni u istim uvjetima (kvarcni pijesak, kut udara 30°).



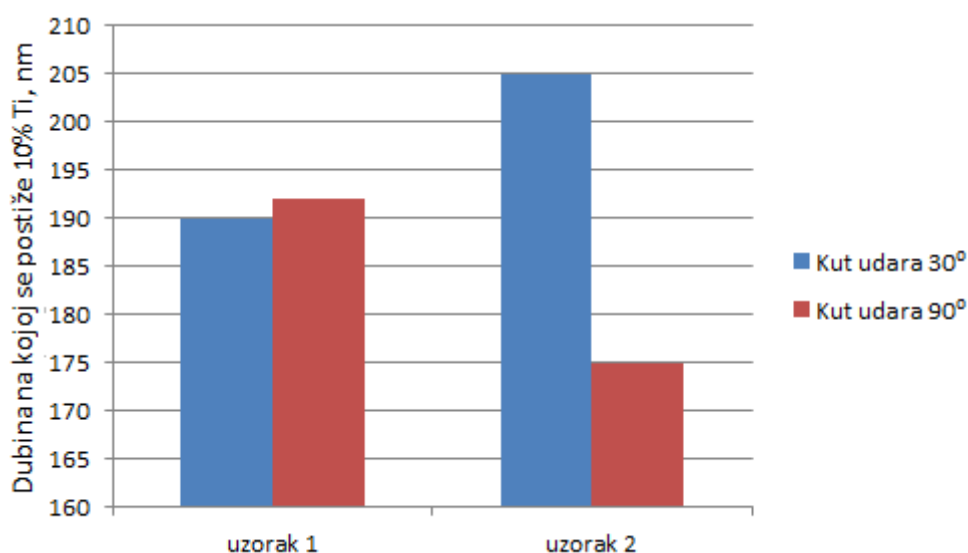
Slika 58. Kvantitativna dubinska profilna analiza uzoraka 1 i 2 (trošeni kvarcni pijeskom, kut 90°, 500 udaraca, Me= Ti, Zr, Fe, Cr, Ni).

Nakon trošenja kvarcnim pijeskom pri kutu od 90° maksimalni sadržaj titana kod uzorka 1 je 19%, a kod uzorka 2 je 21% što je dosta manje u odnosu na kut udara od 30°. Referentna vrijedost od 10% atomske vrijednosti titana kod uzorka 1 je na dubini od 192 nm, a kod uzorka 2 na dubini od 175 nm. To znači da je otpornost na erozijsko trošenje sol-gel prevlake manja pri većem kutu upada čestica. Iz dijagrama na slici 58. se to vrlo dobro vidi jer je udio titana niži i brže dolazimo do kritičnog udjela masenog udjela od 10%. Uzorak 1 pokazuje bolju otpornost na erozijsko trošenje od uzorka 2 i pri kutu udara od 90° iako je ta razlika manje izražena. Razlike u maksimalnom sadržaju titana i postizanju kritičnog masenog udjela titana od 10 % prikazane su na sljedećim dijagramima.



Slika 59. Grafički prikaz utjecaja promjene kuta udara na maksimalni sadržaj titana.

(uzorak 1 – 3 kalciniranja, uzorak 2 – 1 kalciniranje)

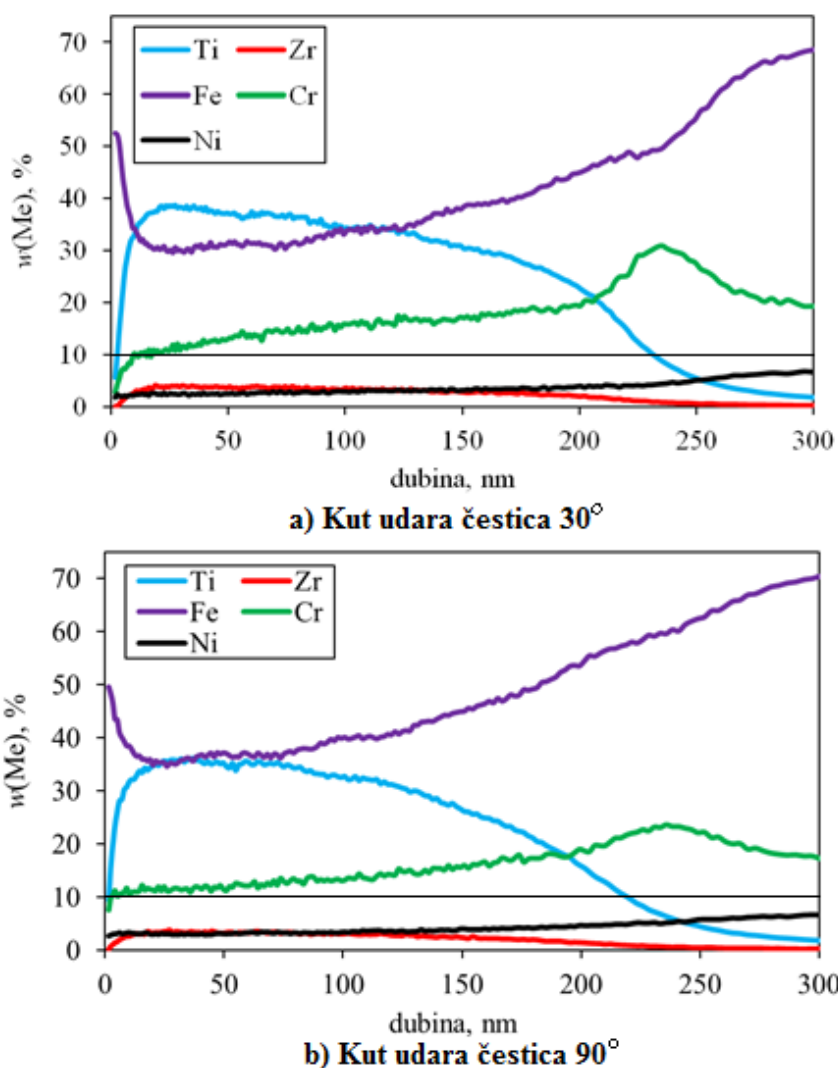


Slika 60. Grafički prikaz utjecaja promjene kuta na kritični maseni udio titana.

(uzorak 1 – 3 kalciniranja, uzorak 2 – 1 kalciniranje)

Usporedbom rezultata sa dijagrama na slici 59. i slici 60. vidljivo je da uzorak 1 pokazuje veću otpornost na trošenje prilikom promjene kuta udara. Kod oba kuta uzorak 1 ima veći maksimalni udio titana i u oba slučaja prevlaka uzorka 1 puca na većoj dubini, posebno je to vidljivo kod kuta udara od 90°. Ovakvi rezultati su očekivani s obzirom da je prevlaka uzorka 1 tri puta kalcinirana, pa samim tim je kompaktnija i ima bolja svojstva.

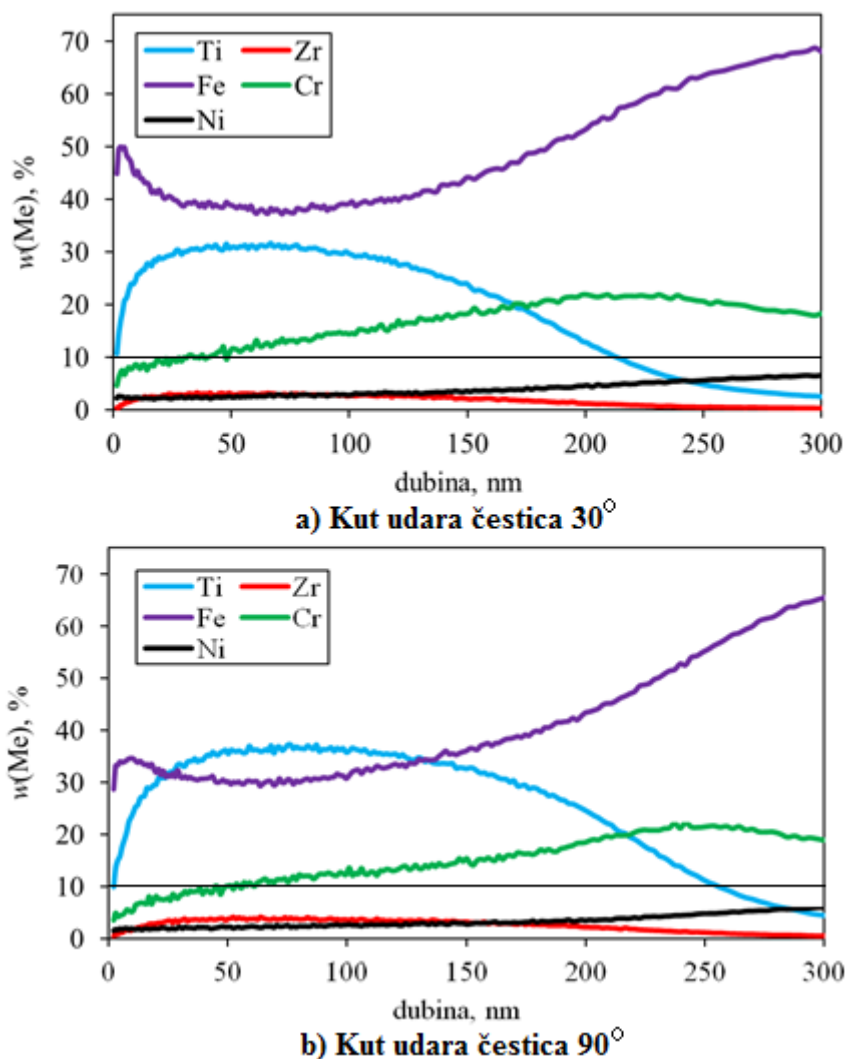
Na slici 61. prikazana je kako promjena kuta udara utječe na otpornost na erozijsko trošenje. U ovom slučaju analizirat ćemo uzorak 1.



Slika 61. Kvantitativna dubinska profilna analiza provedena na uzorku 1 za različite kuteve udara (trošeni kvarcnim pjeskom, kut udara a) 30° b) 90°, 200 udaraca, Me= Ti, Zr, Fe, Cr, Ni).

Kao što je vidljivo iz dijagrama na slici 61. kut udara uzorka u mlaz erodenta dosta utječe na otpornost na trošenje uzorka 1 prilikom erozijskog trošenja. Maksimalni sadržaj titana kod kuta od 30° je 39%, dok kod kuta od 90° je manji i iznosi 35%, također kritični maseni udio titana od 10% kod kuta od 30° je viši nego kod kuta 90° i iznosi 237 nm, odnosno 219 nm. Iz ovih podataka lako se može zaključiti da je otpornost na erozijsko trošenje sol-gel prevlaka postaje manja ako povećavamo kut upada čestica.

Na sljedećoj slici je prikazano kako na uzorak 1 djeluje promjena kuta ako povećamo broj udaraca i ako koristimo drugi abraziv.



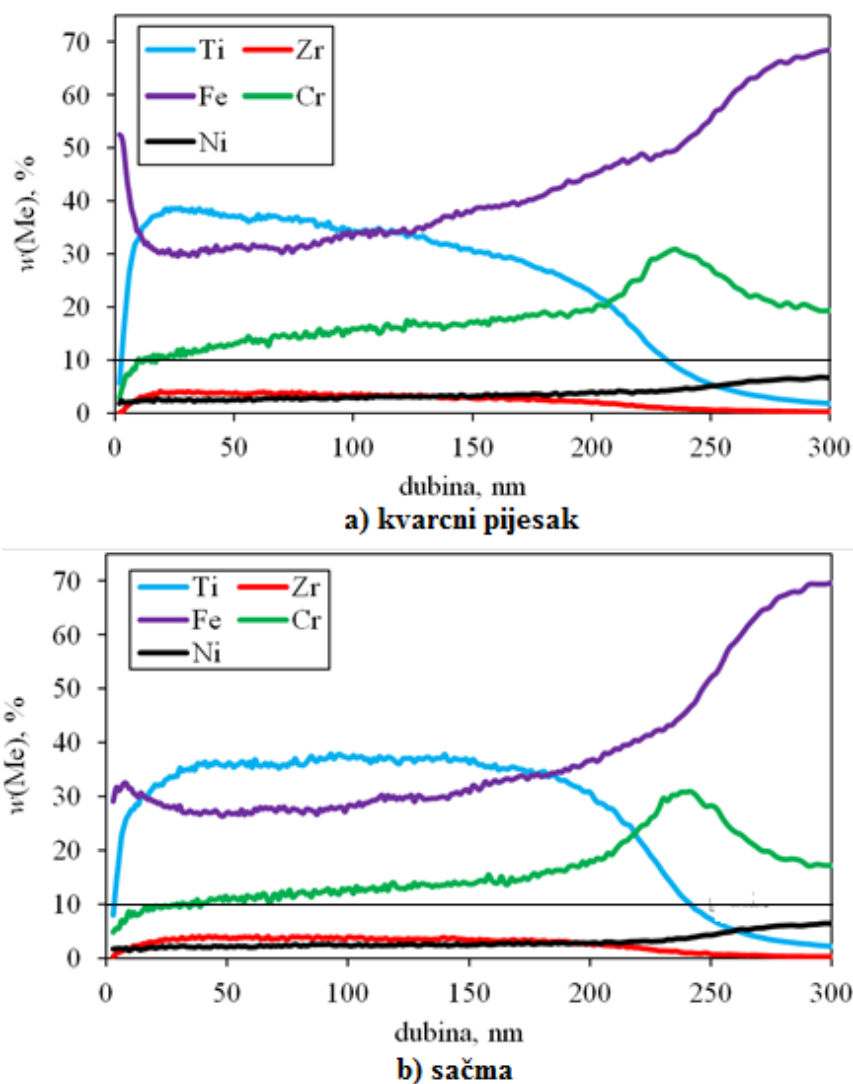
Slika 62. Kvantitativna dubinska profilna analiza za uzorak 1 za različite kuteve udara (trošeni sačmom, kut udara a) 30° b) 90°, 1000 udaraca, Me= Ti, Zr, Fe, Cr, Ni).

Iz dijagrama sa slike 62. vidljivo je da se upotrebom sačme manje mijenja sadržaj titana promjenom kuta udara čestica. To je posljedica toga što vrsta abraziva manje utječe na otpornost eroziji. Uzorak 1 pokazuje veću otpornost na trošenje kod kuta udara 90° (maksimalni sadržaj titana je 37%, kritični maseni udio titana je na 260 nm), za razliku od uzorka koji je trošen kvarcnim pijeskom (uzorci trošeni kvarcnim pijeskom pokazuju veću otpornost pri kutu 30°).

8.2.2. Analiza rezultata s obzirom na korišteni abraziv

Drugi vrlo bitan čimbenik kod erozijskog trošenja je korišteni abraziv. U ovom ispitivanju korištene su dvije vrste abraziva, kvarcni pijesak SiO_2 i sačma promijera 700 μm . Za očekivati je da će vrsta abraziva manje utjecati na erozijsku otpornost, i da će uzorak 1 (kalciniran 3 puta) pokazati veću otpornost od uzorka 2 (kalciniran 1 put) pri promjeni abraziva.

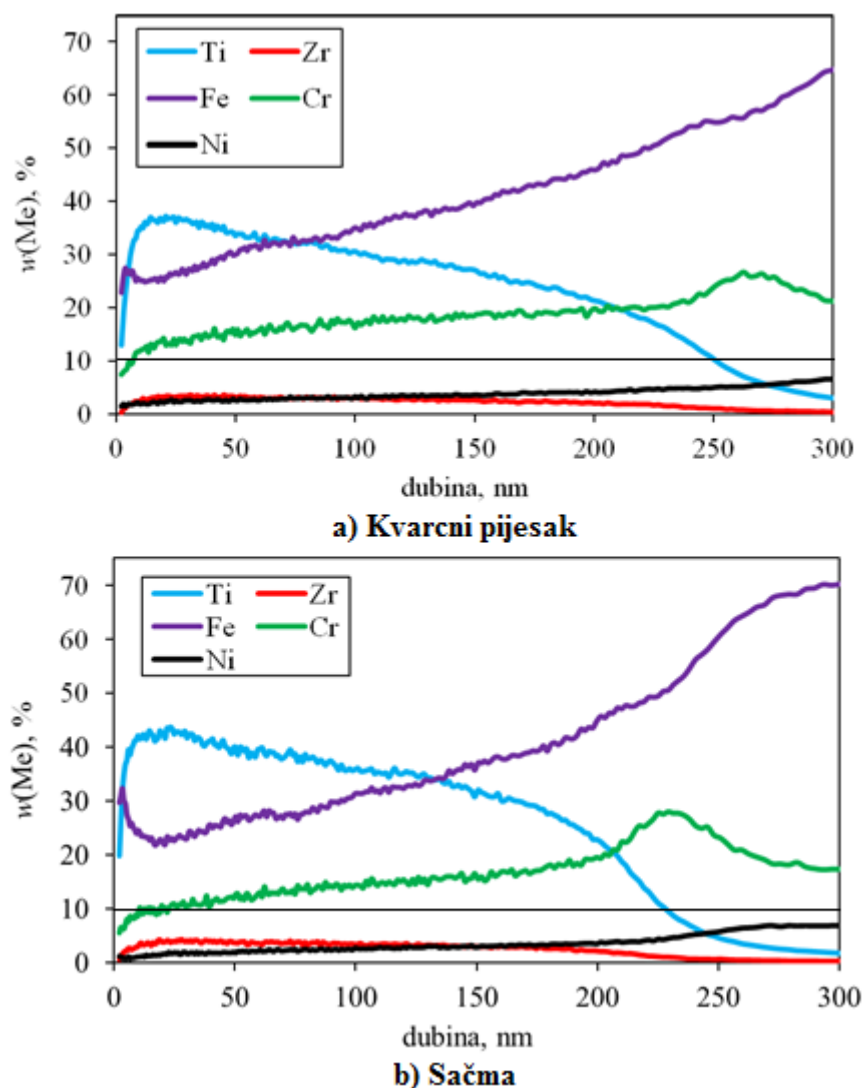
Slika 63. prikazuje kvantitativnu profilnu dubinsku analizu za uzorke 1 i 2, oba uzorka su trošena pod istim uvjetima (jednak broj udaraca, kut i abraziv).



Slika 63. Kvantitativna dubinska profilna analiza uzorka 1 za različiti abraziv (trošeni a) kvarcnim pijeskom b) sačma, kut udara 30° , 200 udaraca, Me= Ti, Zr, Fe, Cr, Ni).

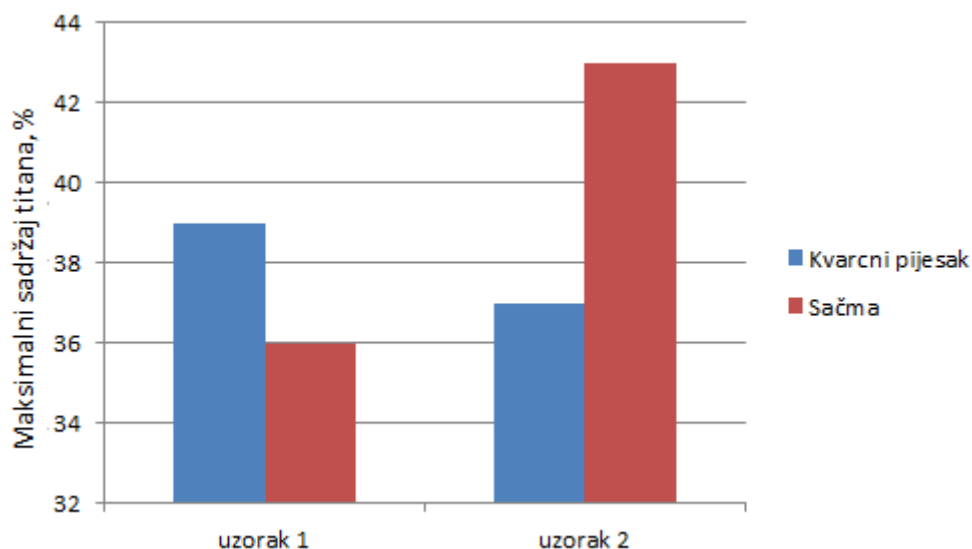
Iz dijagrama na slici 63. vidljivo je da vrsta abraziva manje utječe na otpornost na trošenje nego kut udara ili broj udaraca. Maksimalni sadržaj titana kod kvarcnog pijeska je 39%, a kod sačme je 36%. Također, vidljivo je da je sačma manje abrazivan erodent od kvarcnog pijeska jer se udio titana manje mijenja po dubini prevlake (udio titana na dubini od 150 nm kod sačme iznosi 35% što je neznatna promjena, dok kod kvarcnog pijeska 29%). Uzorak 1 trošen sačmom probija prevlaku tek na dubini od 242 nm, u odnosu na 231 nm kod kvarcnog pijeska, i ovaj podatak je jedan od indikatora da je sačma manje abrazivna od kvarcnog pijeska. Na sljedećoj slici 64. je prikazana kvantitativna dubinska profilna analiza za uzorak 2 koji je trošen različitim abrazivom.

Za očekivati je da će se usporedbom rezultata kvantitativne analize uzorka 1 i uzorka 2 pokazati da uzorak 1 pokazuje veći otpornost na erozijsko trošenje i kad koristimo različite abrazive.

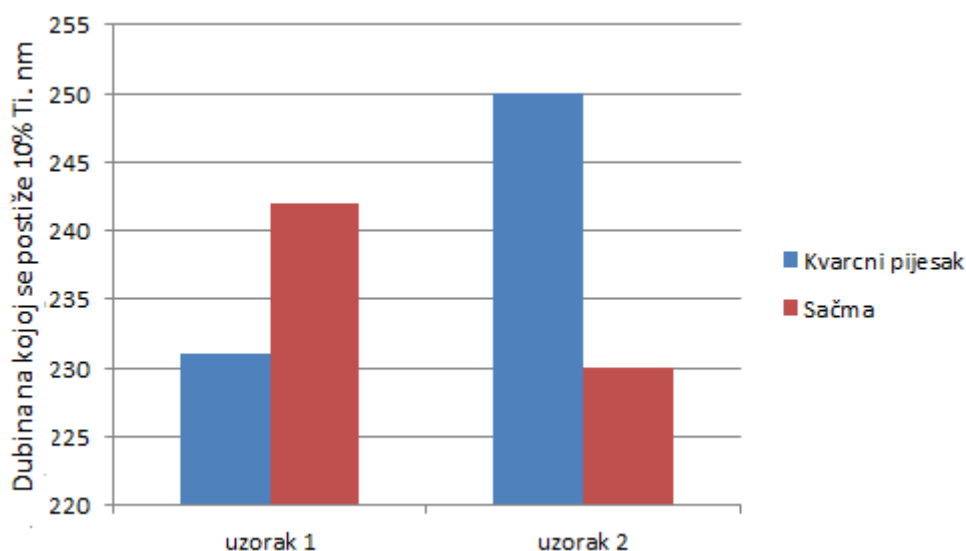


Slika 64. Kvantitativna dubinska profilna analiza uzorka 2 za različiti abraziv (trošeni a) kvarcnim pijeskom b) sačma, kut udara 30°, 200 udaraca, Me= Ti, Zr, Fe, Cr, Ni).

Maksimalni sadržaj titana kod uzorka 2 je 37% ako je trošen kvarcnim pijeskom, odnosno 43% kod sačme. Kritični maseni udio titana od 10% je 250 nm kod trošenja kvarcnim pijeskom, 230 nm kod trošenja sačmom. Usporedbom dijagrama sa slike 63. i slike 64. dolazimo do zaključka da je uzorak 1 otporniji na promjenu abraziva od uzorka 2 zbog veće izraženije promjene udjela titana (na dubini 150 nm udi titana kod kvarcnog pijeska iznosi 24%, kod sačme 28 %). Ovakvi podaci potvrđuju pretpostavku da vrsta abraziva puno manje utječe na otpornost na trošenje nego broj udaraca i kut udara čestica. Na sljedećim dijagramima su prikazani rezultati ove analize.



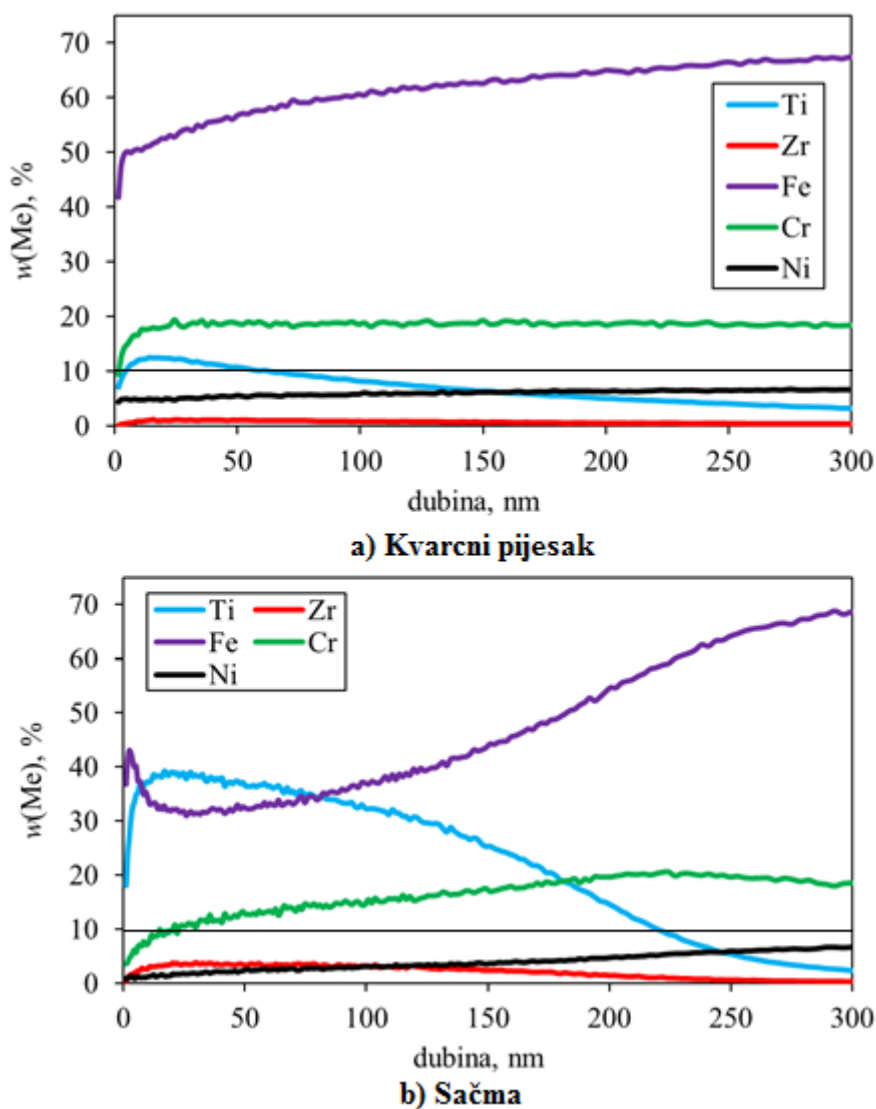
Slika 65. Grafički prikaz utjecaja promjene abraziva na maksimalni sadržaj titana.
(uzorak 1 – 3 kalciniranja, uzorak 2 – 1 kalciniranje)



Slika 66. Grafički prikaz utjecaja promjeje abraziva na kritični maseni udio titana.
(uzorak 1 – 3 kalciniranja, uzorak 2 – 1 kalciniranje)

Ako pogledamo dijagrame vidimo da kod uzorka 1, ako je trošen kvarcnim pijeskom imamo veći maksimalni udio titana nego kad je trošen kvarcnim pijeskom, dok kod uzorka 2 imamo obrnut slučaj. Dubina na kojoj se postiže 10% Ti je veća kod trošenja sačmom, to je i očekivani rezultat s obzirom da je kvarcni pijesak abrazivniji erodent od sačme. Kod sačme imamo pojavu da se prilikom erozijskog trošenja dijelovi sačme utiskuju u meku površinu uzorka pa čak dolazi i do povećanja otpornosti na trošenje.

Na sljedećem dijagramu je prikazano kako promjena abraziva utječe na otpornost ako se broj udaraca znatno povećao, sa 200 na 1000 udaraca.

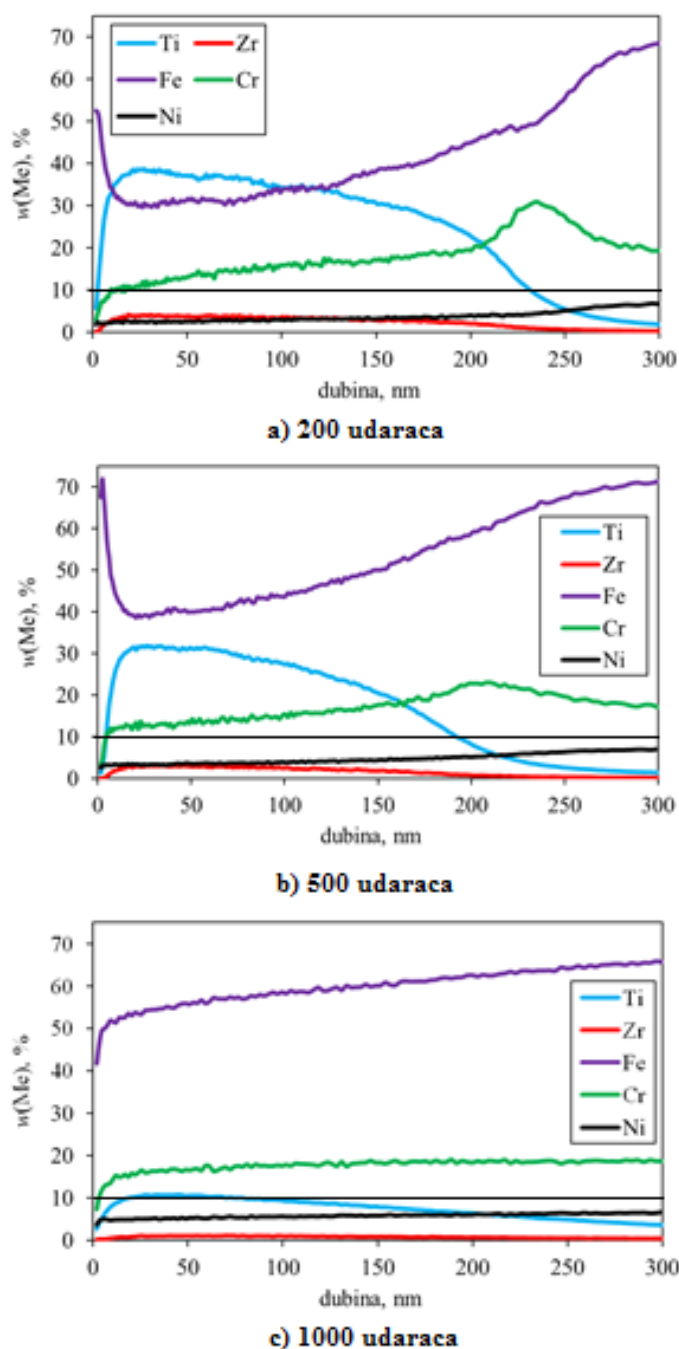


Slika 67. Kvantitativna dubinska profilna analiza uzorka 2 za različiti abraziv (trošeni a) kvarcni pijesak b) sačma, kut udara 30°, 1000 udaraca, Me= Ti, Zr, Fe, Cr, Ni).

Najveća razlika u promjeni abraziva vidljiva je ako povećamo broj udaraca. Kod kvarcnog pijeska, pri broju udaraca 1000 sol-gel prevlaka praktički odmah nestane (kritični maseni udio titana pada ispod 10% već na dubini od 50 nm), dok kod sačme uzorak 2 pokazuje puno veću otpornost na trošenje (kritični maseni udio titana ispod 10% je na dubini od 224 nm). Dakle, pri većem broju udara najbolje se vidi koliko kvarcni pijesak brže razara pravlaku od sačme.

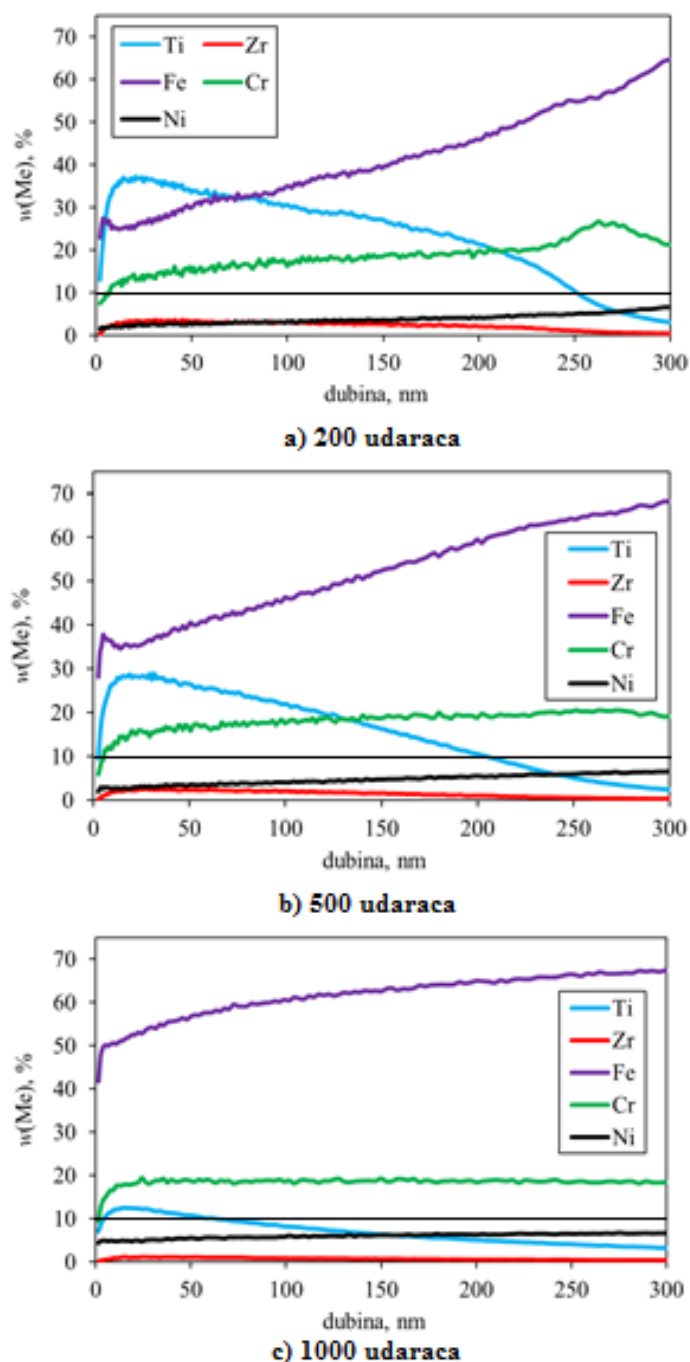
8.2.3. Analiza rezultata s obzirom na broj udaraca

Treći vrlo bitan čimbenik kod otpornosti na erozijsko trošenje je broj udaraca. Ako povećavamo broj udaraca prevlaka će brže nestajati, kod velikog broja udaraca prevlaka traje vrlo kratko. Uzorci 1 i 2 su na početku postupka trošeni sa 200 udaraca u trajanju od 8 sekundi, zatim 500 udaraca u trajanju 21 sekundu, i na kraju je broj udaraca povećan na 1000 u trajanju 42 sekunde. Kod ove analize nećemo mijenjati kut udara ni abraziv, nego ćemo samo povećavati broj udaraca kako bi vidjeli kako samo povećanje broja udaraca utječe na otpornost na trošenje. Analiza za promjenu kutova udara i promjenu abraziva je već provedena u predhodna dva poglavlja. Na sljedećim dijagramima se vidi kako povećanje broja udara utječe na otpornost na trošenje kod uzorka 1.



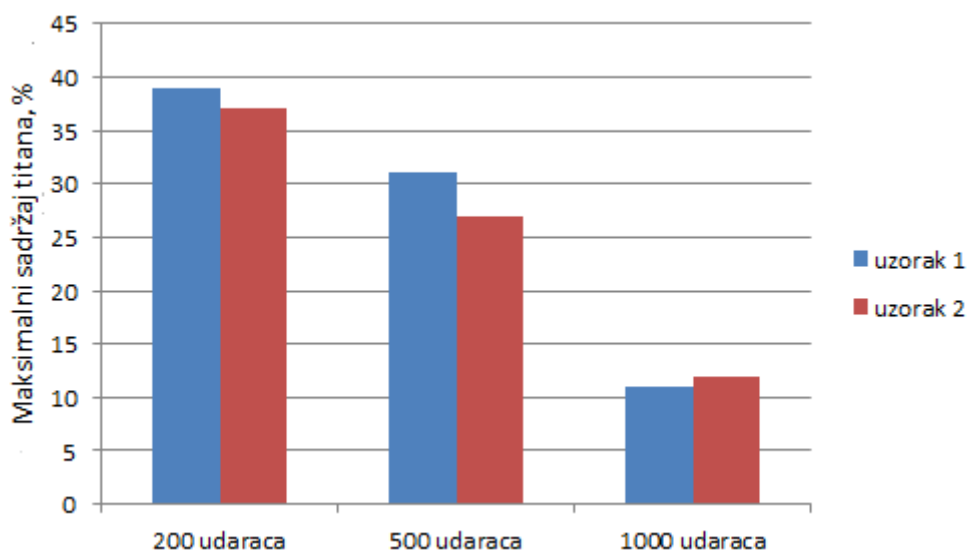
Slika 68. Kvantitativna dubinska profilna analiza uzorka 1 za različiti broj udaraca (trošeni kvarcnim pijeskom, kut udara 30°, broj udaraca a) 200, b) 500, c) 1000, Me= Ti, Zr, Fe, Cr, Ni).

Iz dijagrama na slici 68. jasno je vidljivo da povećanjem broja udaraca sol-gel prevlaka brže nestaje sa podloge uzorka 1. Maksimalni sadržaj titana kod 200 udaraca je 39 %, a kritični maseni udio titana od 10% postiže se na dubini 236 nm. Ako povećamo broj udaraca na 500 maksimalni udio titana pada na 31%, dok se prevlaka probija na dubini 190 nm što je već osjetan pad u odnosu na 200 udaraca. Kod broja udaraca 1000 prevlaka nestaje praktički odmah pri početku procesa, maksimalni udio titana je samo 11 % , što ovaj podatak i potvrđuje.

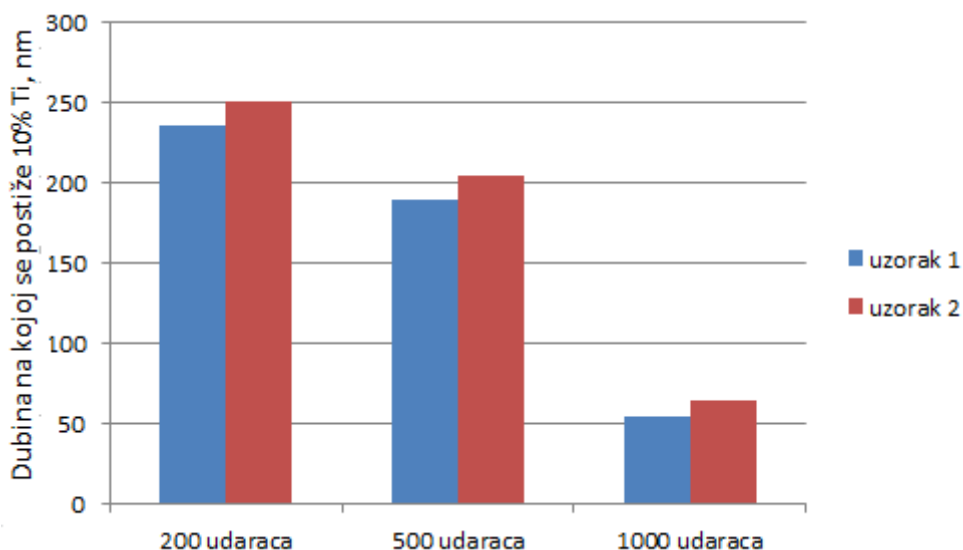


Slika 69. Kvantitativna profilna dubinska analiza uzorka 2 za različiti broj udaraca (trošeni kvarcnim pijeskom, kut udara 30° broj udaraca a) 200, b) 500, c) 1000, Me= Ti, Zr, Fe, Cr, Ni).

Kod uzorka 2, maksimalni sadržaj titana pri 200 udaraca iznosi 37% dok se kritični maseni udio titana od 10% postiže na dubini 251 nm, kad se broj udaraca poveća na 500 maksimalni sadržaj titana pada na 27%, a prevlaka puca na dubini 205 nm. Pri 1000 udaraca događa se ista stvar kao i kod uzorka 1, prevlaka traje vrlo kratko jer ovako veliki broj udaraca odmah odnosi prevlaku (maksimalni sadržaj titana je 12%, kritični maseni udio titana pada ispod 10% već na 65 nm).



Slika 70. Grafički prikaz utjecaja povećanja broja udaraca na maksimalni sadržaj titana.
(uzorak 1 – 3 kalciniranja, uzorak 2 – 1 kalciniranje)



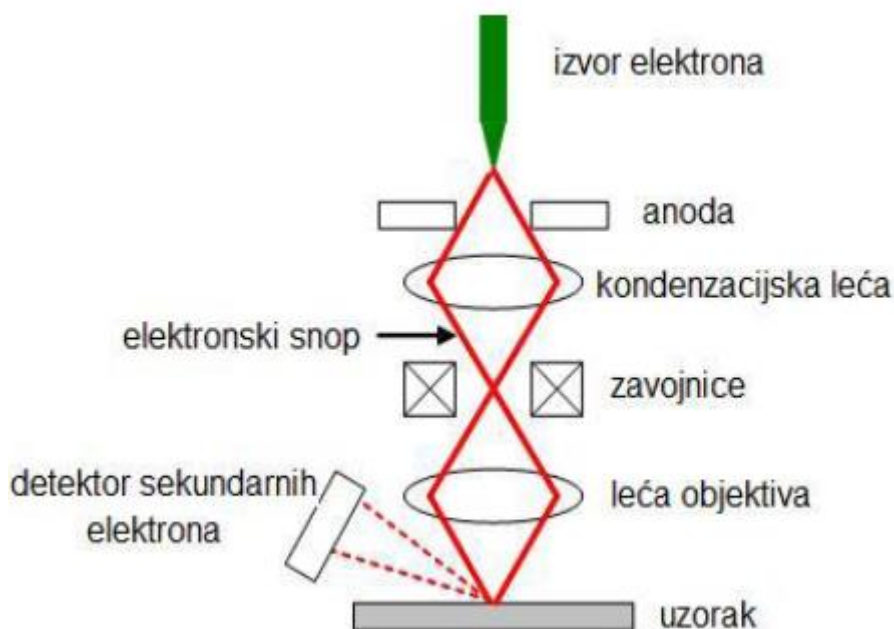
Slika 71. Grafički prikaz utjecaja povećanja broja udaraca na kritični maseni udio titana.
(uzorak 1 – 3 kalciniranja, uzorak 2 – 1 kalciniranje)

Ako usporedimo rezultate za uzorak 1 i uzorak 2 vidljivo je da uzorak 1 pokazuje veću otpornost na trošenje od uzorka 2, (kod svakog povećanja broja udaraca uzorak 1 ima veći maksimalni sadržaj titana), to je vidljivo na slici 70. Iz dijagrama sa slike 71. se vidi da kod uzorka 2 prevlaka prestane postojati na nešto većoj dubini, ali je razlika vrlo mala.

9. ANALIZA TRAGOVA TROŠENJA

9.1. Elektronska mikroskopija

Elektronski mikroskop je znanstveno-istraživački instrument koji koristi snop elektrona za istraživanje površine uzorka. Ovisno o tome stvara li se slika pomoću elektrona koji prolaze kroz uzorak ili pomoću elektrona koji se odbijaju od uzorka, razlikuju se transmisijski (TEM) i pretražni elektronski mikroskop (SEM). Osnovni dijelovi pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM-*Scanning Electron Microscope*) su izvor elektrona, niz leća koje formiraju i fokusiraju snop elektrona, komora sa uzorcima, detektori, sustav za postizanje i održavanje vakuuma u koloni kroz koju prolaze elektroni te u komori s uzorcima i elektronički dijelovi za upravljanje i prikaz slike na računalu. Pojednostavljena shema elektronskog mikroskopa prikazana je na slici 72.



Slika 72. Pojednostavljeni prikaz dijelova SEM-a [2].

Kod pretražnog elektronskog mikroskopa snop elektrona postupno „pretražuje“ površinu uzorka uslijed čega dolazi do interakcije elektrona iz izvora i uzorka. Dio elektrona koji iz snopa dolaze na površinu i reflektira se od uzorka te se nazivaju povratno raspršeni („backscattered“) elektroni.

S obzirom da broj reflektiranih elektrona ovisi o atomskim masama elemenata koji se nalaze u sastavu uzorka, slika koja se dobije pomoću povratno raspršenih elektrona elementne kontraste. U interakciji sa snopom elektrona, uzorak emitira sekundarne elektrone koji su niske energije

tako da samo oni nastali neposredno uz površinu mogu napustiti uzorak i dospjeti do detektora. Na taj način, pomoću detektiranih sekundarnih elektrona, postiže se izvrstan prikaz topografije uzorka. Usto, uzorak emitira i X-zrake pomoću kojih se može analizirati kemijski sastav uzorka.

Uz elektronski mikroskop često se veže i energetska disperzivna spektroskopija (EDS-*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*). Kao što je ranije spomenuto, prilikom udara snopa elektrona na uzorak, dolazi do emisije karakterističnog rendgenskog zračenja. Pomoću emitiranih X-zraka može se analizirati kemijski sastav uzorka, tj. spektar elemenata u nekoj točki ili po liniji na površini uzorka, ili se može analizirati kemijski sastav jednog dijela površine.[2]

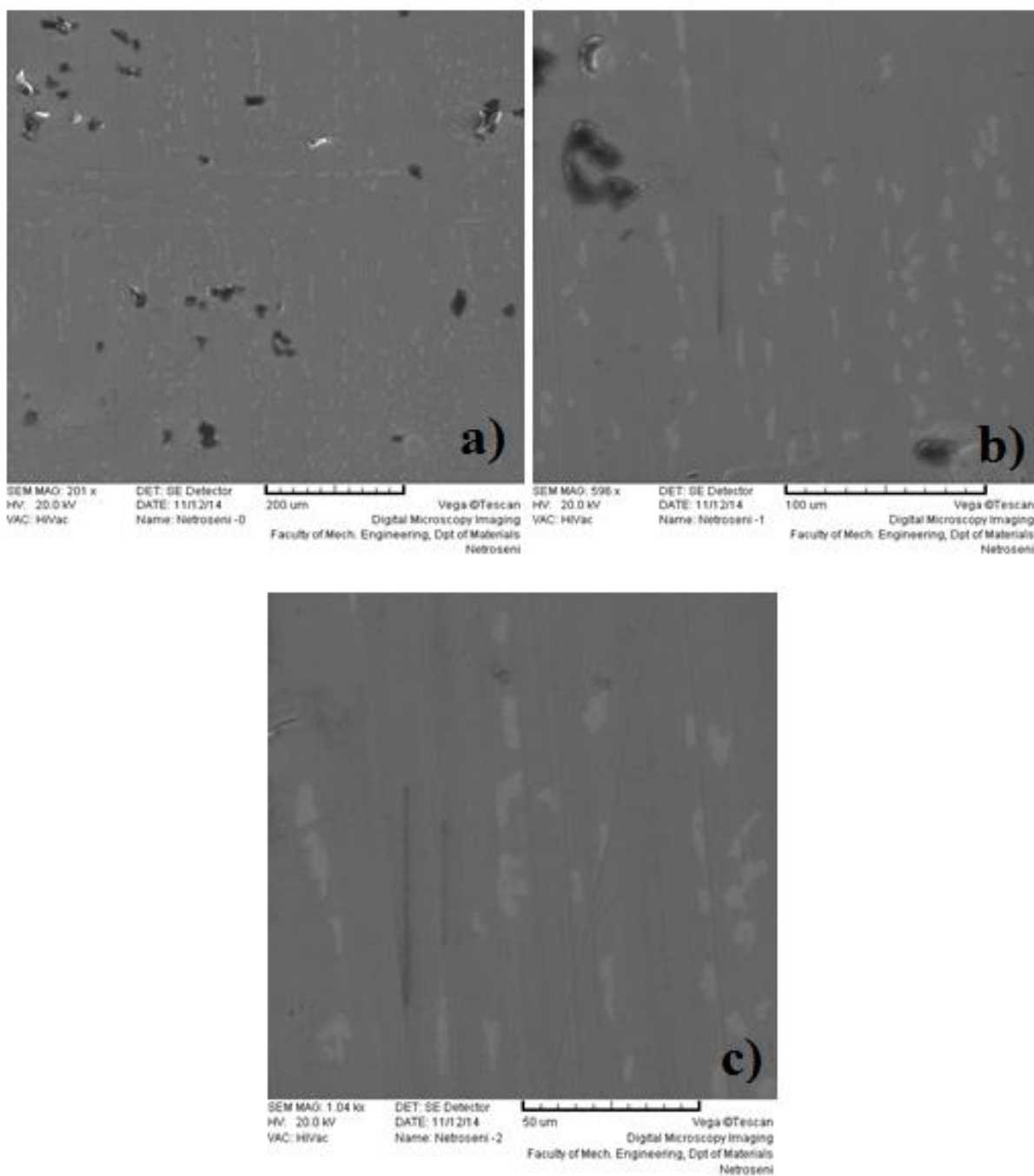
Analiza tragova trošenja vršena je pomoću „Tescan Vega 5136MN“ pretražnog elektronskog mikroskopa, na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.



Slika 73. SEM elektronski mikroskop Tescan Vega 5136 MN.

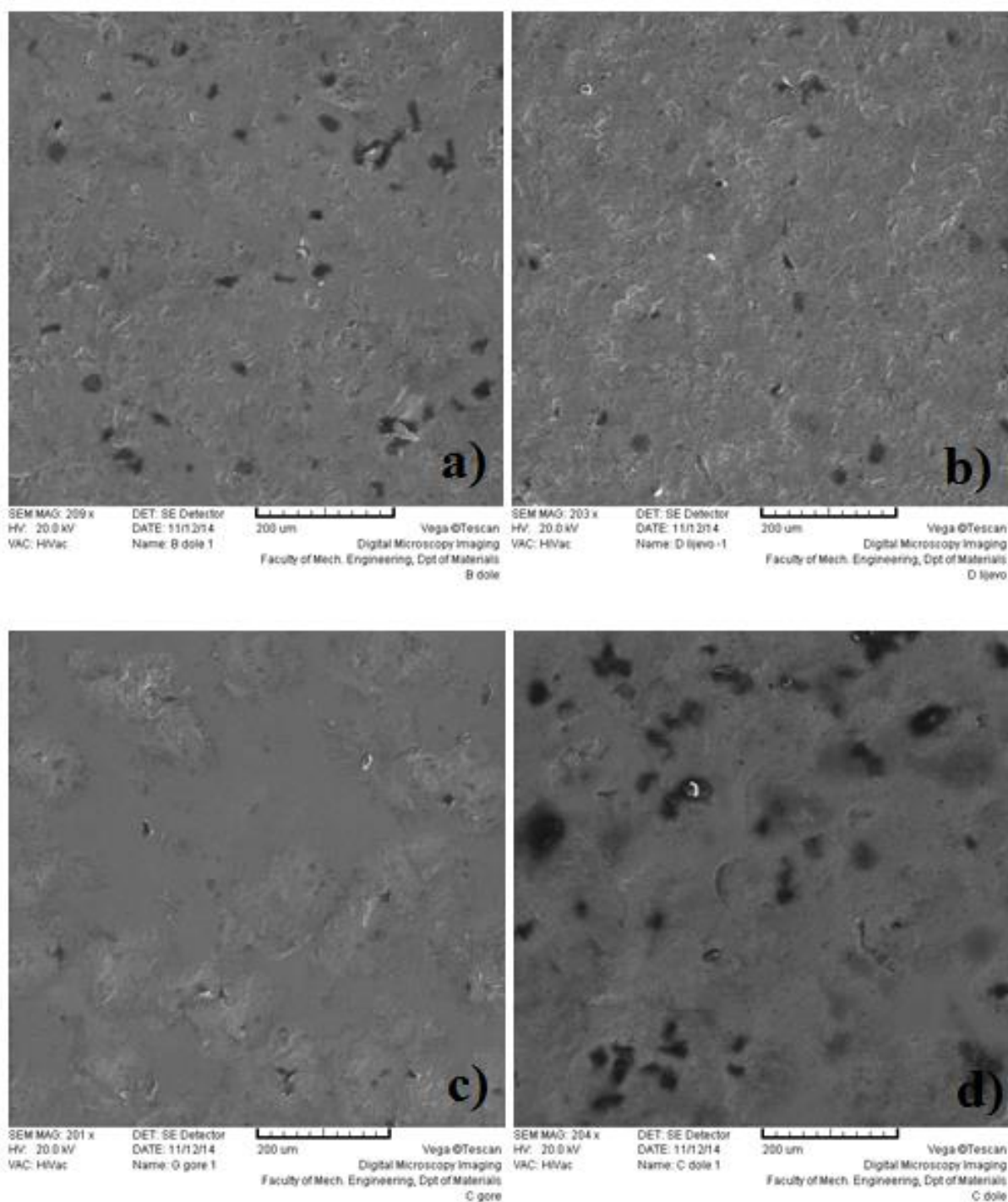
9.2. Rezultati SEM analize površine

Analiziran je uzorak 1, snimani su uzorci koji su trošeni kvarcnim pijeskom i sačmom, trošeni pod različitim kutevima udara. Prije snimanja tragova trošenja pod SEM mikroskopom snimljen je dio uzorka koji nije trošen (slika 74), netrošeni uzorak će nam poslužiti kao referenti uzorak u odnosu na uzorke trošene u različitim uvjetima. Na sljedećim slikama prikazani su tragovi trošenja nastali udarom različitih abraziva pri različitim kutevima upada.

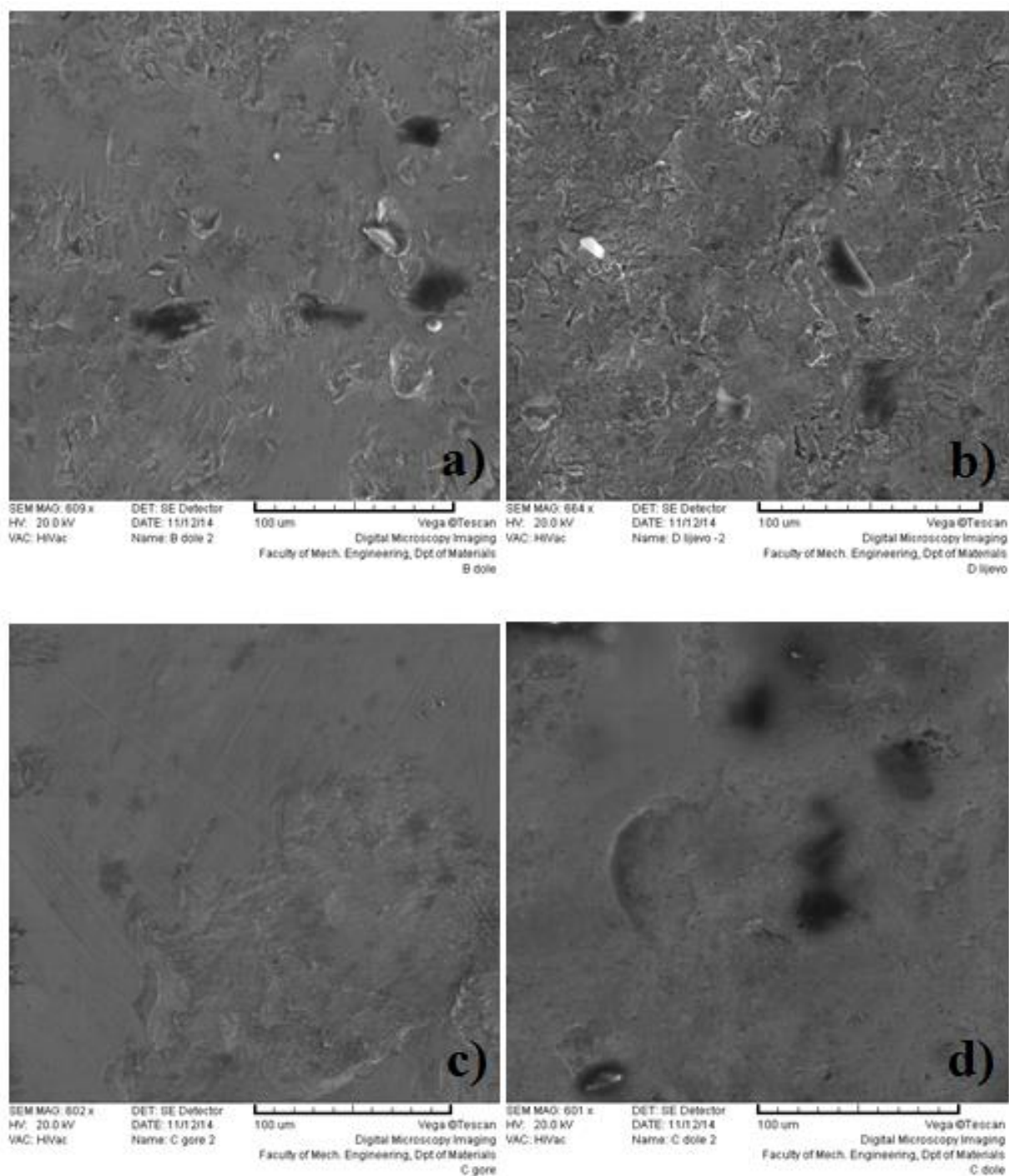


Slika 74. SEM snimka površine netrošenog uzorka (povećanje: a) 200 μ m, b) 100 μ m, c) 50 μ m).

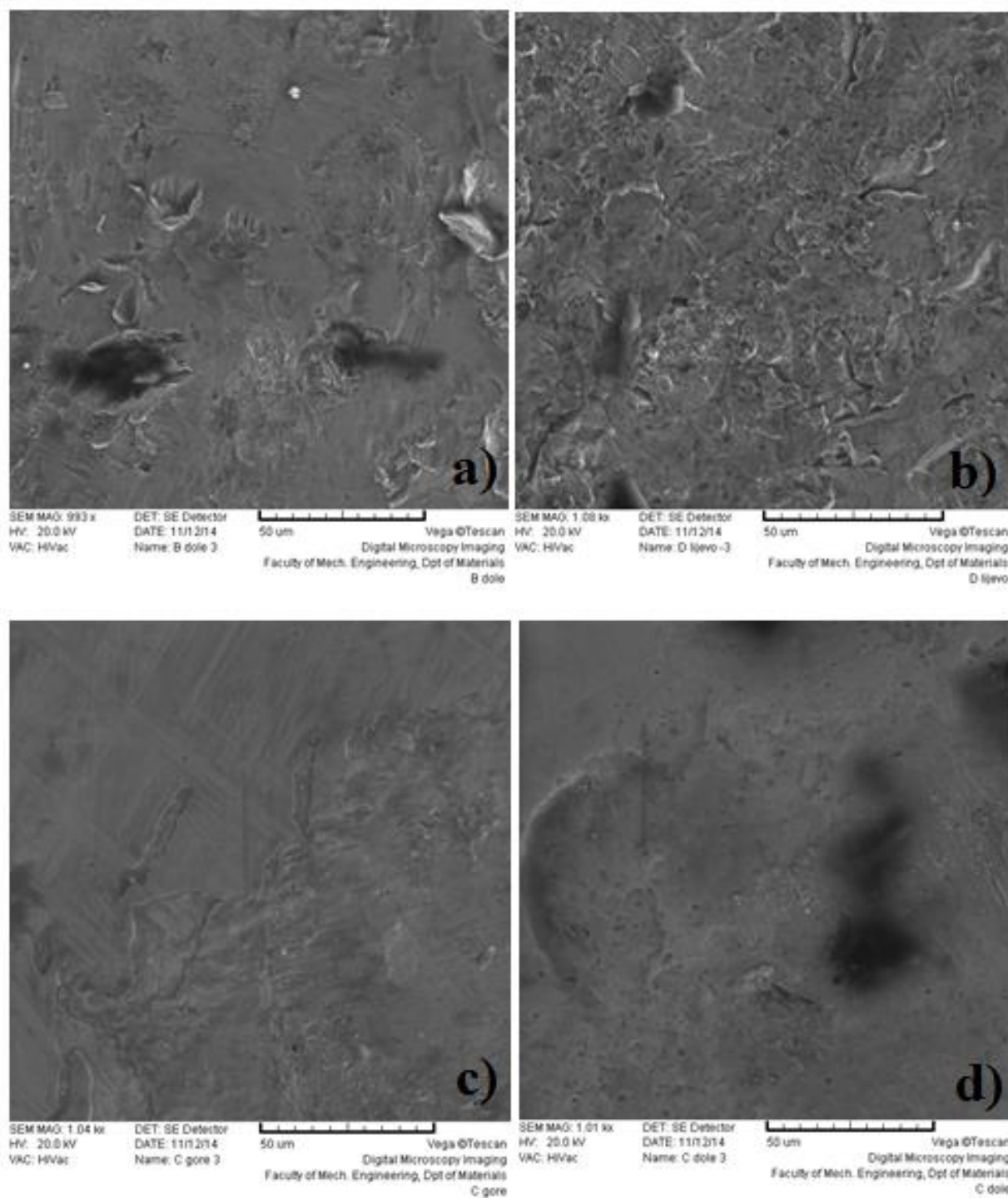
Na površini netrošenog uzorka vidi se pojedine nepravilnosti na površini, ali te nepravilnosti nisu posljedica trošenja prevlake nego nepravilnosti u materijalu na koji je nanešena prevlaka. Na sljedećim slikama prikazani su trošeni uzorci za različite uvjete trošenja, različiti kut udara čestica, i različiti abraziv.



Slika 75. SEM snimka površine uzorka: a) kvarcni pijesak 30°, b) kvarcni pijesak 90°, c) sačma 30°, d) sačma 90° (povećanje 200µm).



Slika 76. SEM snimka površine uzorka: a) kvarcni pijesak 30°, b) kvarcni pijesak 90°, c) sačma 30°, d) sačma 90°, (povećanje 100 µm).



Slika 77. SEM snimka površine uzorka: a) kvarcni pijesak 30°, b) kvarcni pijesak 90°, c) sačma 30°, d) sačma 90°, (povećanje 50 μm),

Iz SEM snimaka površine uzorka vidljivo je da u slučaju erozijskog trošenja sačmom na površini postoje plastično deformirana područja, koja su nastala udarom sačme u površinu prilikom ispitivanja, a razlog nastajanju tih područja je pravilni oblik kuglice sačme te je kod

ovog slučaja odnošeno manje materijala sa površine u usporedbi sa erozijskim trošenjem kvarcnim pijeskom.

U slučaju erozijskog trošenja kvarcnim pijeskom na površini su vidljiva područja gdje je površina oštećena i sa koje je odnesen materijal uslijed udara pijeska u površinu, a razlog tome je nepravilni oblik zrnaca kvarcnog pijeska. U ovom slučaju je odneseno više materijala sa površine prilikom erozijskog trošenja u odnosu na trošenje sačmom.

Promjenom kuta udara, sa 30° na 90° , plastične deformacije kod trošenja sačmom, i oštećenja površine kod trošenja kvarcnim pijeskom se povećaju, pa se može zaključiti da povećanje kuta udara nepovoljno utječe na otpornost na erozijsko trošenje jer se više razara površina uzorka. To je naročito vidljivo kod trošenja kvarcnim pijeskom.

10. ZAKLJUČAK

Sol-gel postupkom, tehnikom uranjanja moguće je nanijeti $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ prevlaku na podlogu od nehrđajućeg čelika, pri čemu se uz pravilan odabir parametara može postići kvalitetna prevlaka bez vidljivih pukotina. Ukoliko nije provedeno kvalitetno čišćenje uzorka, na samoj površini postoji vanjski površinski sloj (sloj adsorbiranog ugljika) debljine 10-tak nanometara.

Sol-gel ja nanošen na 2 uzorka, uzorak 1 je kalciniran 3 puta, uzorak 2 je kalciniran 1 put, oba uzorka su kalcinirani na temperaturi 500°C . Nakon dobivanja kompaktnih filmova uzorci su podvrgnuti erozijskom trošenju pod različitim uvjetima, promjena kuta (30° i 90°), povećanje broja udaraca (200 udaraca, 500 udaraca, 1000 udaraca), promjena abraziva (kvarcni pijesak, sačma). Poslije provedenog trošenja provedena je kvantitativna dubinska profilna analiza (GDS-QDP) sa ciljem određivanja debljine prevlaka i kemijskog sastava elemenata u prevlaci. Na kraju je napravljena analiza tragova trošenja pomoću SEM mikroskopa. Na temelju dobivenih rezultata, Rocwellove metode određivanja prionjivosti prevlake, kvantitativne dubinske profilne analize (GDS-QDP) i analize tragova trošenja možemo zaključiti sljedeće:

- Kalciniranjem prevlake veće debljine povećava se mogućnost da prevlaka ispuca
- Rockwellom metodom određivanja prionjivosti prevlake utvrđeno je da se manjim brojem kalciniranja povećava prionjivost prevlake.
- QDP analizom utvrđen je udio pojedinih elemenata po dubini te je utvrđeno da u sloju postoji titan, dok je udio cirkonija mali (ispod 10%). Također se pokazalo da se povećanjem broja kalciniranja povećava otpornost na trošenje.
- Pretražnim elektronskim mikroskopom analizirani su tragovi trošenja te je utvrđeno da se prevlaka usljed erozijskog trošenja kvarcnim pijeskom više potrošila nego kod trošenja sačmom. Razlog tome je nepravilni oblik kvarcnih zrnaca, za razliku od pravilnog oblika sačme koji je više deformirao površinu nego što je odnosio materijal sa površine uslijed udara.
- Kut upada abraziva značajno utječe na erozijsko trošenje $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ sol-gel prevlake. Pri tome otpornost na erozijsko trošenje opada s povećanjem kuta upada, odnosno $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ sol-gel prevlaka je otpornija na abrazijsku nego na udarnu eroziju. Prema rezultatima ispitivanja, utjecaj vrste abraziva je znatno manji.

11. LITERATURA

- [1] Filetin, T., Grilec, K: *Postupci modificiranja i prevlačenja* – priručnik za primjenu Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2004.
- [2] Vugrinčić, A., Levačić, L: *Nanostrukturirani sol-gel TiO_2 - ZrO_2 filmovi*, rad za rektorovu nagradu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu.
- [3] Phani, A.R., Santucci, S.: *Protective space coatings for Ti, Al and Mg alloys: Nanoscale materials based on organically modified ceramics*, CNR-INFM CASTI Regional Laboratory at Department of Physics - University of L'Aquila, poster.
- [4] Babić, Ž.: *Aerogelovi*, <http://student.fizika.org/~zbabic/aerogel/aerogel.pdf>, 24.03.2014.
- [5] www.nanolia.com, 24.03.2014.
- [6] <http://www.gordonengland.co.uk/ps.htm>, 26.03.2014.
- [7] http://commons.wikimedia.org/wiki/File:SolGel_SpinCoating.jpg, 26.03.2014.
- [8] <http://toolboxes.flexiblelearning.net.au/demosites/series5/508/Laboratory/StudyNotes/snTheGCColumn.htm>, 26.03.2014.
- [9] Filetin, T., Grilec, K: *Postupci modificiranja i prevlačenja–priručnik za primjenu*, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, 2004., Zagreb.
- [10] <http://www.ahk-service.de/main/coating-technologies/beschichtungsverfahren/dip-coating/?L=1>, 28.03.2014.
- [11] Brinker, C. J., Scherer, G. W.: *Sol-gel science–The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, 1990, New York.
- [12] Ćurković, L.: predavanja iz kolegija Keramika, beton i drvo, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2012.
- [13] Liang, L., Sheng, Y., Xu, Y., Wu, D., Sun, Y: *Optical properties of sol.gel derived ZrO_2 - TiO_2 composite films*, Thin solid films, 515, 2007, str. 7765-7771.
- [14] <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>, 12.10.2014.

- [15] Kumić, I: *Otpornost na eroziju česticama aluminij oksidne i aluminij nitridne keramike*, diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2009.
- [16]http://www.fsb.unizg.hr/zavod_za_materijale/download/d760f73f50f4ea79ade948f6692c7a9d.pdf, 01.04.2014.
- [17] Tribologija_skripta, Grilec, K., Ivušić, V., Autorizirana predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2011.
- [18] http://www.vorax.hr/dokumenti/hr/mjer_tvr_hr.html, 15.10.2014.
- [19] http://www.platit.com.hk/en_Technology_NewsInfo.asp?id=1028, 31.10.2014.
- [20] Ivušić, V. *Tribologija*, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2002.
- [21] Ćurković, L: predavanja iz kolegija Karakterizacija materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje Zagreb, 2012.